

Tropfenverdampfung in transkritischer Umgebung: Untersuchung mit laser- spektroskopischen Methoden

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Benjamin Sebastian Bork

aus Hanau

Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. A. Dreizler

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. B. Weigand

Tag der Einreichung: 20. Oktober 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2015

Darmstadt 2017

D17

Danksagung

Diese Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik an der Technischen Universität Darmstadt entstanden. Mein ganz besonderer Dank gilt dem Fachgebietsleiter Prof. Dr. rer. nat. Andreas Dreizler, der mir die Bearbeitung dieses Projektes anvertraute und mich stets bei meinem Promotionsvorhaben unterstützte. Seine Begeisterung für meine Arbeit gab mir häufig neuen Mut. Sein Verdienst ist auch der Aufbau des Laserlabors in seiner heutigen Form, das im universitären Bereich seinesgleichen sucht. Prof. Dr.-Ing. Bernhard Weigand bin ich sehr dankbar für die Übernahme des Koreferats und sein großes Interesse an meiner Arbeit.

Für eine ausgezeichnete Zusammenarbeit und viele lustige Erlebnisse möchte ich mich bei meinen Projektpartnern Florian Weckenmann, Dr. Ernst Oldenhof, Steffen Baab und Dr. Grazia Lamanna bedanken. Das ganze Projekt lebt vom Austausch zwischen unseren Fachgebieten und der sich dadurch ergebenden breiten Expertise. Eine sehr fruchtbare Kooperation entstand auch mit dem Lehrstuhl Thermodynamik und Energietechnik an der Universität Paderborn mit Dr. Thorsten Windmann, Andreas Köster, Matthias Linnemann und Prof. Dr. Jadran Vrabec. Sie haben sehr wertvolle Daten geliefert und viel zum besseren Verständnis unseres thermodynamischen Systems beigetragen.

Ich möchte mich bei meinen Kollegen bedanken, mit denen mich nach all den Jahren wesentlich mehr verbindet als nur der gemeinsame Arbeitgeber. Ich habe im Labor immer die Unterstützung erfahren, die ich mir gewünscht habe und habe viel von Ihnen gelernt. Ebenfalls bin ich all den HiWis und Studenten dankbar, die ich betreuen durfte und die mir eine große Hilfe waren. Allein hätte ich das alles sicher nicht geschafft. In den vergangenen Jahren sind mit Wahid Ahmadi, Thabo Stahler, Benjamin Sauer, Illya Shevchuk, Katharina Warncke und Arash Hosseinzadeh einige Bürokollegen zusammengekommen, denen ich allen für die vielen interessanten und lustigen Gespräche danken möchte. Bei ihnen möchte ich mich aber auch für die vielen Stunden entschuldigen, die ich am Telefon mit diversen Lieferanten und Projektpartnern verbracht habe. Besonders bedanken möchte mich bei Andreas Preusche, der mir bei den Messungen der bildgebenden Raman-Spektroskopie eine große Hilfe war.

Nichts ginge in einem Laserlabor ohne eine gut funktionierende Mechanikwerkstatt. Deshalb bin ich dem Team um Werkstattdirektor Roland Berntheisel sehr dankbar, dass die Teile fast immer schneller fertig waren als vorhergesagt.

Entschuldigen möchte ich mich bei meinen Freunden außerhalb des Fachgebiets, für die ich vor allem in den letzten Monaten wenig Zeit hatte und die trotzdem zu mir gehalten haben. Ich danke meiner Familie von ganzem Herzen und ganz besonders meinen Eltern Monika und Jochen, denen nichts mehr am Herzen liegt als das Wohl ihrer Kinder und Enkelkinder.

Benjamin Bork, Darmstadt im Oktober 2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Stand der Technik	2
1.2.1	Einspritzung in transkritische Umgebungen	2
1.2.2	Tropfen in transkritischen Umgebungen	3
1.3	Ziele und Inhalt der Arbeit	4
1.4	Aufbau der Arbeit	4
2	Grundlagen	5
2.1	Thermodynamik realer Fluide	5
2.1.1	Einstoffsysteme	5
2.1.2	Mehrstoffsysteme	12
2.2	Laserspektroskopische Methoden	18
2.2.1	Absorption	18
2.2.2	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	20
2.2.3	Raman-Streuung	21
3	Untersuchte Stoffsysteme	25
3.1	Reinstoffe	25
3.1.1	Dichte von flüssigem Aceton	27
3.2	Phasengleichgewichte der Mischungen	27
3.2.1	Aceton mit Stickstoff und Sauerstoff	28
3.2.2	<i>n</i> -Hexan und <i>n</i> -Heptan mit Stickstoff	29
3.3	Gasdichten der Gemische	30
3.3.1	Reinstoffparameter	30
3.3.2	Gemischparameter	31
3.3.3	Vergleich der Dichteberechnung am Beispiel Aceton	32
4	Experimenteller Aufbau	35
4.1	Prüfstand zur Untersuchung von Einzeltropfen	35
4.1.1	Druckkammer	35
4.1.2	Tropfengenerator	36
4.1.3	Versorgungseinrichtung	39
4.2	Prüfstand für Voruntersuchungen	40
4.2.1	Druckkammer	41
4.2.2	Versorgungseinrichtung	41
4.3	Messtechnik	42
4.3.1	Spektral aufgelöste Raman-Messungen	42

4.3.2	Bildgebende Raman-Spektroskopie	44
4.3.3	Absorption	49
4.3.4	Laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz	50
5	Auswertung	53
5.1	Spektral aufgelöste Raman-Messungen	53
5.1.1	Aceton und Stickstoff	53
5.1.2	Fluorketon	53
5.2	Bildgebende Raman-Spektroskopie	54
5.2.1	Räumliche Korrelation der Kamerabilder	55
5.2.2	Radiometrische Kalibrierung	57
5.2.3	Auswertung der Tropfenmessungen	60
5.3	Absorption von flüssigem Aceton	72
5.3.1	Daten des Transmissionsspektrometers	72
5.3.2	Fluoreszenzdaten	72
5.4	Laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz	73
6	Voruntersuchungen und Kalibrierung	75
6.1	Spektral aufgelöste Raman-Messungen	75
6.1.1	Stickstoff und Aceton	75
6.1.2	Fluorketon	78
6.2	Bildgebende Raman-Spektroskopie	79
6.2.1	Räumliche Auflösung	79
6.2.2	Betrachtung der Raman-Querschnitte	80
6.2.3	Betrachtungen zur Linearität des Messsystems	81
6.2.4	Signal-zu-Rausch-Verhältnis	82
6.3	Absorption	83
6.3.1	Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit der Wellenlänge	84
6.3.2	Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur	85
6.4	Laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz	85
6.4.1	Phasenunterscheidung	86
6.4.2	Temperaturmessung in flüssigem Aceton	90
7	Tropfenmessungen mittels bildgebender Raman-Spektroskopie	97
7.1	Grundlegende Beobachtungen	97
7.1.1	Qualitative Betrachtung der Nachläufe	99
7.1.2	Temperaturmessung	107
7.2	Kraftstoffspezifische Ergebnisse	112
7.2.1	Aceton	112
7.2.2	<i>n</i> -Heptan	115
7.2.3	FK-5-1-12	117
8	Zusammenfassung und Ausblick	121
A	Phasengleichgewicht von Stickstoff mit <i>n</i>-Hexan und <i>n</i>-Heptan	125
B	Extinktion des Laserstrahls durch Rayleigh-Streuung	127

C Bildgebende Raman-Spektroskopie an <i>n</i> -Hexantropfen	129
Literaturverzeichnis	131

Abbildungsverzeichnis

2.1	p, v -Diagramm für reinen Stickstoff und Lennard-Jones-Potenzial	6
2.2	p, T, x -Diagramm des Phasengleichgewichts im Methan-Propan-System . . .	12
2.3	p, T -Diagramm für Gemische aus Methan und Propan	13
2.4	p, x -Diagramm und T, x -Diagramm für Gemische aus Methan und Propan .	14
2.5	p, T -Diagramme der Gemisch- <i>Typen</i> nach Konynenburg und Scott	15
3.1	p, T -Diagramm der Dampfdruckkurven der verwendeten Reinstoffe	26
3.2	p, T, x -Diagramm des Phasengleichgewichts im Aceton-Stickstoff-System . .	28
3.3	T, x -Diagramme des Phasengleichgewichts im Aceton-Stickstoff-System . .	29
3.4	Ergebnisse verschiedener Methoden zur Berechnung der Anzahldichte . . .	33
4.1	Technische Zeichnung und horizontaler Schnitt durch die Druckkammer . .	36
4.2	Technische Zeichnung des Tropfengenerators und horizontaler Schnitt durch die Druckkammer	37
4.3	Zeitlicher Verlauf eines Hochspannungspulses	38
4.4	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema des Prüfstands	39
4.5	Aufbau für die Messung der Raman-Spektren von Aceton und Stickstoff . .	43
4.6	Aufbau für die bildgebende Raman-Spektroskopie	45
4.7	Laserstrahlprofil für die Messung der bildgebenden Raman-Streuung	46
4.8	Aufbau zur Messung der Laserinduzierten Fluoreszenz und Phosphoreszenz und Strahlprofil im Messvolumen	51
5.1	Spektren der Signale und der Korrekturfunktion für die Ulbrichtkugel . . .	54
5.2	Rohbilder der bildgebenden Raman-Spektroskopie	56
5.3	Darstellung des Kalibrierschemas und der räumlichen Verteilung der Kali- brierkonstante k_2 für Aceton	58
5.4	Berechnete Verteilung der Kraftstoffkonzentration eines Einzeltropfens . . .	64
5.5	Berechnete Verteilung der Anzahldichte im Vergleich zur Umgebung	66
5.6	Korrelation der Kraftstoffkonzentration und der Teilchenanzahldichte . . .	67
5.7	Fluoreszenzsignal zweidimensional bzw. über die y -Achse aufsummiert . . .	73
6.1	Raman-Spektrum von gasförmigem Stickstoff und Aceton und Transmissi- onskurven der Filter	76
6.2	Raman-Spektrum von flüssigem FK-5-1-12 und flüssigem Aceton und Transmissionskurven der Filter	78
6.3	Kraftstoffsignal über Stickstoffsignal mit Variation der Laserenergie	82
6.4	Signal-zu-Rausch-Verhältnis für die bildgebende Raman-Spektroskopie . . .	83
6.5	Messdaten für den Absorptionsquerschnitt von Aceton bei Raumtemperatur	84

6.6	Absorptionsquerschnitt von Aceton für reines, flüssiges Aceton und Acetondampf in Abhängigkeit von Temperatur und Druck	85
6.7	Abklingkurven des Phosphoreszenzsignals von Aceton für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen	87
6.8	Signalverhältnis zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration	88
6.9	Fluoreszenzsignal eines Acetontropfens in sauerstofffreier Umgebung	89
6.10	Phosphoreszenzsignal von Acetontropfen in sauerstofffreier Umgebung . . .	89
6.11	Abklingkurven des Phosphoreszenzsignals von reinem, flüssigem Aceton für verschiedene Temperaturen	91
6.12	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzsignal in Abhängigkeit der Laserenergiedichte für reines, flüssiges Aceton	92
6.13	Phosphoreszenzsignal in Abhängigkeit der Laserenergiedichte für verschiedene Temperaturen	92
6.14	Signalverhältnis von Phosphoreszenz zu Gesamtsignal in reinem, flüssigem Aceton in Abhängigkeit der Laserenergie	93
6.15	Kalibrierkurve der Zuordnung Signalverhältnis S_{ph}/S_{ges} zu Temperatur . .	94
7.1	Typische Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils, Diethylethertropfen bei $p = 60$ bar	99
7.2	Typische Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils, Diethylethertropfen bei $p = 20$ bar	100
7.3	Aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen an Diethylethertropfen bei $p = 60$ bar	101
7.4	Aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen an Diethylethertropfen bei $p = 20$ bar	103
7.5	Mittelwerte und Standardabweichungen des Kraftstoffmassenanteils für alle 517 Diethylethertropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar	104
7.6	Mittelwerte und Standardabweichungen des Kraftstoffmassenanteils für 370 ausgewählte Diethylethertropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar	105
7.7	Mittelwerte und Standardabweichungen des Kraftstoffmassenanteils für alle 943 Diethylethertropfen einer Messserie bei $p = 20$ bar	106
7.8	Mittelwerte und Standardabweichungen des Kraftstoffmassenanteils für 796 ausgewählte Diethylethertropfen einer Messserie bei $p = 20$ bar	107
7.9	Berechnete Temperaturen für $x_F = 0,1$ in Abhängigkeit des Abstands zum Tropfenschwerpunkt	108
7.10	Typische Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils und der Temperatur, Diethylethertropfen bei $p = 60$ bar	110
7.11	Mittlere Temperaturverteilung für 370 ausgewählte Diethylethertropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar	110
7.12	Standardabweichungsverteilungen der Temperatur für 370 ausgewählte Diethylethertropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar	111
7.13	Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils und der Temperatur an Acetontropfen bei $p = 60$ bar	112
7.14	Aufeinanderfolgende Messungen an Acetoneinzeltropfen bei $p = 60$ bar . . .	114

7.15	Mittelwerte und Standardabweichungen für 451 ausgewählte Acetontropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar	114
7.16	Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils und der Temperatur an n -Heptantropfen bei $p = 60$ bar	115
7.17	Aufeinanderfolgende Messungen an n -Heptaneinzeltropfen bei $p = 60$ bar .	116
7.18	Mittelwerte und Standardabweichungen für 601 ausgewählte n -Heptantropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar	117
7.19	Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils an Fluorketontropfen bei $p = 60$ bar	118
7.20	Aufeinanderfolgende Messungen an Fluorketoneinzeltropfen bei $p = 60$ bar	118
7.21	Mittelwerte und Standardabweichungen für 596 ausgewählte Fluorketontropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar	119
A.1	Isobaren im T,x -Digramm für das System n -Hexan–Stickstoff	126
A.2	Isobaren im T,x -Digramm für das System n -Heptan–Stickstoff	126
C.1	Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils und der Temperatur an n -Hexantropfen bei $p = 60$ bar	129
C.2	Aufeinanderfolgende n -Hexaneinzeltropfenmessungen bei $p = 60$ bar	130
C.3	Mittelwerte und Standardabweichungen für 563 ausgewählte n -Hexantropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar	130

Tabellenverzeichnis

3.1	Daten der in dieser Arbeit verwendeten Reinstoffe mit der Temperatur am Tripelpunkt und der Siedetemperatur bei 1,013 25 bar	25
3.2	Übersicht über die verwendeten Kraftstoffe	27
3.3	Polarität der Kraftstoffe, permanentes Dipolmoment und der Parameter zur Beschreibung polarer Stoffe mit der Virialgleichung nach Tsonopoulos .	30
3.4	Übersicht über binäre Interaktionsparameter der Virialgleichung und der PR-ZG mit quadratischer Mischungsregel	31
4.1	Übersicht über die verwendeten Komponenten für die Messung der Raman-Signale	48
6.1	Kalibrierkonstanten, Anzahl der C-H-Bindungen und Verhältnisse der integralen Raman-Streuquerschnitte für die verwendeten Kraftstoffe	80
6.2	Ergebnis des Fits für die PLIFP-Thermometrie	95
6.3	Lokale Steigungen der Kalibrierkurve sowie Standardabweichungen des Signalverhältnisses und der resultierenden Temperaturmessung für die LIFP-Thermometrie	95

Nomenklatur

Ein Querstrich (–) in der Spalte *Einheit* steht für eine dimensionslose Einheit. Variablen, deren Einheit nicht eindeutig festgelegt sind, tragen die Einheit „a.u.“. Eine doppelte Belegung der Variablen konnte nicht immer vermieden werden, allerdings ergibt sich aus dem Kontext eine eindeutige Zuordnung.

Große lateinische Buchstaben		Einheit
<i>A</i>	Fläche	m ²
<i>B</i>	zweiter Virialkoeffizient	–
<i>C</i>	Kalibrierkonstante	–
<i>C</i>	Kondensatorkapazität	F
<i>C</i>	dritter Virialkoeffizient	–
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	m ² · s ^{–1}
<i>E</i>	Energie	J
<i>E</i> ₀	Ursprünglicher Energiezustand	J
<i>G</i>	Gegenstandsgröße	mm
<i>I</i>	Intensität	W · m ^{–2}
<i>L</i>	Messvolumenlänge	m
<i>M</i>	Molmasse	g · mol ^{–1}
<i>N</i>	Anzahldichte	m ^{–3}
<i>R</i>	Reflexionsgrad	–
<i>R</i>	Universelle Gaskonstante	J · mol ^{–1} · K ^{–1}
<i>R</i>	Widerstand	Ω
<i>S</i>	Signal	a. u.
<i>T</i>	Temperatur	K
<i>T</i>	Transmissionsgrad	–
<i>U</i>	elektr. Spannung	V
<i>V</i>	Volumen	m ³
<i>W</i>	Weißbild, Graustufenmatrix des Weißbildes	–
<i>Z</i>	Realgasfaktor, Kompressibilitätsfaktor	–
<i>ZB</i>	Größe des Zwischenbilds	mm

Kleine lateinische Buchstaben		Einheit
a	Parameter der quad. Van der Waals Gleichung	—
a	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
a	VdW-Parameter für Kohäsionsdruck	—
a	Parameter zur Beschreibung der Polarität innerhalb der Virialgleichung	—
b	Parameter der quad. Van der Waals Gleichung	—
b	Van der Waals Parameter, Kovolumen	—
c	Lichtgeschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
c_p	Wärmekapazität	$\text{J} \cdot \text{K}$
D	Durchmesser (Apertur)	mm
d	hydraulisch equival. Tropfendurchmesser	mm
f	Brennweite	mm
f	Frequenz	Hz
f	definierte Funktion	—
g	definierte Funktion	—
g_{∞}^E	freie Exzessenergie bei unendlichem Druck	J
h	Enthalpie	$\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
h	Planksches Wirkungsquantum	$\text{J} \cdot \text{s}$
k	Interaktionsparameter in Zustandsgleichungen für Mischungen	—
k	Ramansignal Kalibrierungskonstante	—
k	binärer Interaktionsparameter für Zustandsgleichungen	—
l	Absorptionslänge	m
m	Steigung	—
n	Brechungsindex	—
p	Druck	bar
r	Abstand	m
r_m	Abstand Lennard-Jones Potential	m
t	Zeit	s
v	Geschwindigkeit /Anströmgeschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
v	molares Volumen	kmol^{-1}
w	Massenbruch	—
x	Molanteil, Molanteil Siedelinie	$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
y	Molanteil Taulinie	$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
z	vertikaler Abstand im Bild	mm
z_{LM}	vertikaler Abstand Lichtschränke Bildmitte	mm
z_{MT}	vertikaler Abstand Tropfemitte Bildmitte	mm

Große griechische Buchstaben**Einheit**

Γ	Spektrales Überlappungsintegral	—
Λ	definierte Funktion innerhalb Mischungsregel von Huron und Vidal	—
Ω	Raumwinkel	Sr

Kleine griechische Buchstaben**Einheit**

α	Absorptionskoeffizient	cm^{-1}
α	Einfallswinkel	°
α	Temperaturfunktion	—
β	Abbildungsmaßstab Optikpfad	—
ϵ	Tiefe des Energieminimums	J
η	dynamische Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
λ	Wellenlänge	nm
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
λ_0	Wellenlänge vor Raman-shift	nm
λ_K	Kantenwellenlänge (Filter)	nm
λ_Z	Zentralwellenlänge (Filter)	nm
μ	Dipolmoment	Debye
ω	azentrischer Faktor nach Pitzer	—
ϕ	beliebige skalare Größe	a. u.
ρ	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^3$
σ	Abstand des Nulldurchgangs des Potentials φ	m
σ	Standardabweichung	—
σ	Streuquerschnitt	cm^2
τ	elektr. Zeitkonstante, Zeitkonstante physikalischer Effekte	s
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
φ	Energiepotential	J

Tiefgestellte Indizes

\cdot_∞	im Unendlichen, im Fernfeld
\cdot_{abs}	bezogen auf die Absorption
\cdot_{Ac}	bezogen auf Aceton
\cdot_{A}	Stoffindex eines Gemischs, die achromatische Linse betreffend
\cdot_{B}	Stoffindex eines Gemischs
$\cdot_{\text{C}_3\text{H}_8}$	bezogen auf Propan
$\cdot_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$	bezogen auf n-Heptan
\cdot_{CH_4}	bezogen auf Methan
\cdot_{fl}	bezogen auf Fluoreszenz
\cdot_{F}	bezogen auf Kraftstoff, auf optischen Pfad des Kraftstoffsignals

·f	bezogen auf die Flüssigphase
·ges	bezogen auf eine Gesamtzahl
·g	bezogen auf die Gasphase
·int	aufintegriert, summiert über einen Bereich
·i	Zählindex, Stoffindex, Pixel
·j	Zählindex, Stoffindex, Pixel
·k	Zählindex, Stoffindex, Pixel
·k	bezogen auf den kritischen therm. Dyn. Zustand
·L	Laserpuls bezogene Größe
·max	bezogen auf das Maximum
·mess	bezogen auf etwas Gemessenes
·m	bezogen auf Mischungen
·N ₂	bezogen auf Stickstoff, auf optischen Pfad des Stickstoffsignals
·O	Objektive betreffend
·ph	bezogen auf ein Photon, bezogen auf Phosphoreszenz
·Q	bezogen auf Quarzglas, Messaufbau
·Ram	bezogen auf Raman Spektroskopie
·Ray	bezogen auf die Rayleigh Streuung
·r	reduziert
·set	bezogen auf einen eingestellten Zustand
·s	bezogen auf die Sättigung eines Stoffes, bezogen auf den Siedepunkt
·T	bezogen auf den Tropfen bzw. Tropfengenerator
·t	bezogen auf den Triplepunkt
·uk	Ulbrichtkugel
·ZB	bezogen auf das optische Zwischenbild

Hochgestellte Indizes

·ig	bezogen auf Idealgase
· ^{PR}	die Peng und Robinson Zustandsgleichung betreffend
· ^P	pixelweise, einzelne Pixel betreffend
· ^V	die Virial Zustandsgleichung betreffend
· ^w	weißbildkorrigiert, das Weißbild betreffend
· ^z	zeilenweise, einzelne Zeilen betreffend

Operatoren und Symbole

–	arithmetischer Mittelwert
Δ	Differenz/Änderungsoperator

Dimensionslose Kennzahlen

Le	Lewis-Zahl
Pe'	Péclet-Zahl Stofftransport
Pe	Péclet-Zahl Wärmetransport
Re	Reynolds-Zahl
St	Strouhal-Zahl

Abkürzungen

A	Achromatische Linse
BBO	Bariumborat
BP	Bandpass
CCD	charge-coupled devices
DCM	Dicyanomethylen Laserfarbstoff
DK	Druckkammer
EM	Energiemesskopf
EMCCD	electron multiplying charge-coupled device
F	Filter
GaAsP	Galliumarsenidphosphid
ICCD	intensified charge-coupled device
ISC	Inter-System-Crossing
ITLR	Institut für Thermodynamik in der Luft- & Raumfahrt, Universität Stuttgart
K	Kamera/Chip
LES	Large Eddy Simulation
LIFP	Laserinduzierte Fluoreszenz & Phosphoreszenz
llv	liquid-liquid-vapour
LP	Langpass
MDS	Molekulardynamische Simulation
nan	not a number
Nd:YAG	Nedodym: Yttrium-Aluminium-Granat
O	Objektiv
P	Periskop
PIV	Particle Image Velocimetry
PR	Peng und Robinson
PS	Polarisierender Strahlteilerwürfel
RK	Redlich und Kwong
ROI	region of interest
S	Spiegel
SA	Strahlabschwächer
SF	Strahlenfalle
SL	Siedelinie

SL	Sphärische Linse
SNR	signal to noise ratio
SRK	Soave, Redlich und Kong
ST	Strahlteiler
T	Teleskop
ThEt	Lehrstuhl für Thermodynamik und Energietechnik Universität Paderborn
TL	Taulinie
USAF	United States Air Force
UV	Ultraviolett (EM Strahlung)
VdW	Van der Waals
vt	volumentransliert
ZG	Zustandsgleichung
ZL	Zylindrische Linse

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit der Tropfenverdampfung unter hohem Druck und hoher Temperatur. Dies stellt einen thermodynamischen Prozess ganz ohne chemische Umwandlung dar. Weshalb diese Arbeit trotzdem als Teil der Verbrennungsforschung zu verstehen ist und wie sich in diese eingliedert, ist nachfolgend erklärt.

1.1 Motivation

Der Verbrennungsprozess setzt vor allem zwei Dinge voraus: Ein brennbares Gemisch aus Brennstoff und Oxidator und genug Energie, um den Prozess in Gang zu setzen. Die Gemischaufbereitung ist nicht nur eine notwendige Bedingung für die Verbrennung, sondern beeinflusst diese auch in besonderem Maße. So kann über die Gemischaufbereitung großer Einfluss auf das Ergebnis der Verbrennung hinsichtlich der Effizienz und der Schadstoffemission genommen werden. In Otto- und Dieselmotoren sowie in Fluggasturbinen findet meist flüssiger Kraftstoff Verwendung. Soll dieser brennen, so muss er in der Regel zunächst verdampfen, um sich mit dem Oxidator mischen zu können.

Bei der Entwicklung moderner Verbrennungsmotoren und Gasturbinen ist die Maximierung des Wirkungsgrads eines der grundlegenden Ziele. Ein wichtiger Schlüssel hierzu ist die Steigerung des Verdichtungs- beziehungsweise Druckverhältnisses. Diese Entwicklung führt zusammen mit dem Trend zur Verdichtung der Ladeluft bei Verbrennungsmotoren zu stetig steigenden Brennraumdrücken. Hierdurch ergeben sich in modernen Dieselmotoren Brennraumdrücke von über 200 bar [70, S. 366] bzw. bis zu 45 bar in Fluggasturbinen [10, S. 1161]. Dabei wird der Kraftstoff meist flüssig direkt in den Brennraum eingespritzt. Mit zunehmender Verdichtung steigt auch die Temperatur, die im Brennraum zum Zeitpunkt der Kraftstoffeinspritzung herrscht. So werden leicht Bedingungen erreicht, die den kritischen Punkt typischer Flüssigkraftstoffe hinsichtlich Druck und Temperatur übersteigen.

Heutzutage werden verstärkt numerische Methoden zur Beschreibung und Optimierung von Verbrennungsprozessen verwendet. Dies gilt auch für die Beschreibung und Optimierung der Gemischbildung. Für die mathematische Beschreibung von Verdampfungsprozessen, die unter atmosphärischem Druck stattfinden, werden meist starke Vereinfachungen bezüglich der Beschreibung der Thermodynamik angewendet. Bei der Verdampfung eines Kraftstofftropfens in Luft wird in der Regel angenommen, dass die umgebende Luft ein

ideales Gas ist, die Phasengrenze bis zur vollständigen Verdampfung des Tropfens existiert und die Löslichkeit der Umgebungsluft in der Tropfenflüssigkeit vernachlässigbar ist. Diese und weitere Annahmen sind in guter Näherung gültig, solange der Prozess fernab des kritischen Drucks des Kraftstoffs und der Dampfdruckkurve des Umgebungsgases stattfindet. Bei Drücken weit über dem atmosphärischen Druck und vor allem in der Nähe des kritischen Punktes wird es zunehmend fraglich, ob diese Annahmen noch gerechtfertigt sind.

Der Prozess der transkritischen Kraftstoffverdampfung, also der Verdampfung von flüssigem Kraftstoff unter Bedingungen im Bereich des kritischen Punktes ist zurzeit noch unzureichend verstanden und daher das Thema vieler aktueller Forschungsarbeiten. Der Ansatz der vorliegenden Arbeit besteht darin, Einblicke in diesen Prozess zu gewinnen, indem nicht ein komplexes technisches System wie das Spray eines mehrkomponentigen Kraftstoffs untersucht wird, sondern ein einzelner Tropfen einer einkomponentigen Flüssigkeit.

1.2 Stand der Technik

In diesem Abschnitt werden Forschungsarbeiten zu den Themen Einspritzung und Einzeltropfen in transkritischen Umgebungen unter Besprechung gegebenenfalls verwendeter Messtechniken vorgestellt.

1.2.1 Einspritzung in transkritische Umgebungen

Segal und Polikhov [77] haben Fluorketon (FK-5-1-12) mit unter- bis überkritischer Ausgangstemperatur in eine Kammer bei unter- bis überkritischen Bedingungen bezüglich des kritischen Punktes des Fluorketons eingespritzt und mit Planarer Laserinduzierter Fluoreszenz (PLIF) untersucht. Bei unterkritischen Bedingungen wurde die Dominanz von Trägheits- und Oberflächenspannungseffekten beobachtet. Bei Bedingungen, die den kritischen Punkt des Fluorketons deutlich überschreiten, waren keine Tropfen mehr erkennbar. In der Nähe des kritischen Punktes wurde eine Mischung aus den beiden beschriebenen Formen beobachtet.

Stotz et al. [86] haben die Einspritzung von flüssigem n -Hexan in eine Argonumgebung untersucht, deren Bedingungen wahlweise unterkritisch sind oder den kritischen Punkt des Kraftstoffs hinsichtlich Temperatur um den Faktor 1,9 und den Druck um den Faktor 1,4 überschreitet. Sie haben dabei Aufnahmen der Schlierentechnik zur Visualisierung von Dichtegradienten und der Mie-Streuung zur Detektion der Phasengrenze gesammelt. Die Ergebnisse weisen für alle Bedingungen, bei denen die Temperatur des injizierten Kraftstoffs die kritische Temperatur von n -Hexan unterschreitet auch ein Mie-Signal auf. Erst wenn der Kraftstoff heißer als mit der kritischen Temperatur injiziert wird, verschwindet das Mie-Signal.

Dahms und Oefelein [13] unterscheiden zwischen dem klassischen Strahlzerfall mit klarer Trennung zwischen disperser und kontinuierlicher Phase und diffusionsgesteuertem Mi-

schungsvorgang. Sie stellen fest, dass in vielen Systemen, in denen diffusionsgesteuerte Mischungsvorgänge beobachtet werden, die kritische Temperatur des Gemischs für den herrschenden Druck nicht überschritten worden sein kann. Trotzdem werden in Experimenten unter den entsprechenden Bedingungen keine Phasengrenzflächen (z. B. von Tropfen) beobachtet. Mit Berechnungen auf Basis der Linear Gradient Theory zeigen sie, dass der Dichtegradient zwischen Flüssigkeit und Gas an der Phasengrenze mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck abflacht und die Phasengrenze aufdickt. Sie stellen die These auf, dass der Mischungsvorgang von Diffusion dominiert wird, wenn die räumliche Ausdehnung der Phasengrenze senkrecht zur Phasengrenzfläche die Größenordnung der mittleren freien Weglänge des umgebenden Gases erreicht.

Manin et al. [48] zeigen anhand von Experimenten unter Diesel-Bedingungen (*Spray A*), Ergebnisse, die in guter Übereinstimmung zu den Vorhersagen von Dahms und Oefelein [13] stehen. Auch Falgout et al. [20] beobachten an einem unterkritischen und dem Spray-A-Fall unter Verwendung von Ballistic Imaging eine Transition zwischen den beschriebenen Fällen (klassischer Strahlzerfall/diffusionsdominierte Mischung).

Tran et al. [90, 91] haben Aceton-Jets in unter- bis überkritischen Luftumgebungen mithilfe der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz und Phosphoreszenz (PLIFP) zur Messung der Acetonkonzentration und der Unterscheidung zwischen Flüssigkeit und Gas untersucht. Dabei wurde in erster Linie die Messtechnik und ihre Grenzen getestet.

Dowy et al. [17] haben mithilfe bildgebender Raman-Spektroskopie zur Messung der Konzentrationsverteilung und Mie-Streuung zur Überprüfung auf das Vorhandensein von Tropfen die Einspritzung von Ethanol in eine überkritische CO₂-Umgebung untersucht. Der Fokus lag auf einem besseren Verständnis verfahrenstechnischer Prozesse. Die Messtechnik konnte dabei sehr aussagekräftige Ergebnisse liefern.

1.2.2 Tropfen in transkritischen Umgebungen

Bereits 1963 untersuchte Wieber den Verdampfungsprozess von Heptan-Tropfen mit Durchmessern zwischen $d = 20\text{ }\mu\text{m}$ und 2 mm in Umgebungen bei reduzierten Temperaturen von etwa $T_r = 5$ und bei reduzierten Drücken zwischen $p_r = 0,25$ bis 5 mithilfe von Differenzialgleichungen, die numerisch gelöst wurden. Bis zu einem Umgebungsdruck von etwa $p_r = 1,6$ verdampfen die Tropfen vollständig, ohne dabei die kritische Temperatur von Heptan zu erreichen. Stattdessen stellt sich eine Gleichgewichtstemperatur ein, die bis zur vollständigen Verdampfung des Tropfens beibehalten wird. Wird der Umgebungsdruck jedoch weiter erhöht, so stellt sich keine Gleichgewichtstemperatur mehr ein und der Tropfen heizt sich bis zum Erreichen der kritischen Temperatur weiter auf, was die Auflösung der Phasengrenze nach sich zieht. Es folgt ein einphasiger Mischungsvorgang.

Braeuer et al. [9] haben mithilfe von Raman-Spektroskopie Konzentrationsprofile entlang einer Linie in hängenden Aceton- und DMSO-Tropfen in überkritischem CO₂ gemessen. Dabei wurde gezeigt, dass die Tropfentemperatur weniger durch Effekte der Mischungsenthalpie, sondern durch Verdampfungskühlung dominiert wird.

Eine Untersuchung an transkritischen, laminaren, elliptischen Jets aus FK-5-1-12 in Stickstoff- bzw. FK-5-1-12-Umgebungen wurde von Muthukumaran und Vaidyanathan

[56] durchgeführt. Die laminaren Jets zerfallen bei niedrigem Druck in einzeln beobachtbare Tropfen. Der Druck wurde zwischen $p_r = 0,05$ und $1,39$, die Umgebungstemperatur zwischen $T_r = 0,67$ und $1,12$ und die Flüssigkeitstemperatur zwischen $T_r = 0,68$ und $0,9$ variiert. In Stickstoffatmosphäre wurde bei $p_r = 1,24$, Kammertemperatur $T_r = 1,08$ und Flüssigkeitstemperatur $T_r = 0,9$ noch Tropfenbildung beobachtet.

Die plötzliche Auflösung der Phasengrenze eines einzelnen Tropfens ist in der Literatur bisher nicht experimentell nachgewiesen worden. Messungen der Tropfentemperatur und der Dampfkonzentrationsverteilung hinter frei fallenden Tropfen in nah- bis überkritischer (transkritischer) Fremdgasumgebung könnten zum besseren Verständnis des vorliegenden Prozesses beitragen, sind in der Literatur jedoch nicht zu finden.

1.3 Ziele und Inhalt der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Aufbau eines besseren Verständnisses der Tropfenverdampfung in Hochdruck und -temperatur Umgebungen vor allem im Hinblick auf Verbrennungssysteme
2. Bereitstellung experimenteller Daten zur Validierung numerischer Simulationen der Tropfenverdampfung unter diesen Bedingungen
3. Evaluierung der Anwendbarkeit verschiedener laserspektroskopischer Methoden in den genannten Systemen

Zur Erreichung dieser Ziele wurden Messungen an einer Anlage durchgeführt, deren Herzstück eine Druckkammer mit einem Einzeltropfengenerator darstellt. Es wurden drei verschiedene laserspektroskopische Methoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in den betrachteten transkritischen Systemen untersucht. Zur Messung an verdampfenden Einzeltropfen kam die bildgebende Raman-Spektroskopie zum Einsatz. Sie wurde zur Messung der Kraftstoffkonzentration und der Gastemperatur in den Nachläufen von Tropfen fünf verschiedener Modellkraftstoffe verwendet.

1.4 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 sind zunächst die Grundlagen der Thermodynamik realer Fluide und der Laserspektroskopie beschrieben, die zum Verständnis der später vorgestellten Untersuchungen notwendig sind. Anschließend werden in Kapitel 3 die in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme vorgestellt. Kapitel 4 umfasst die Darstellung aller für die Untersuchungen verwendeten Aufbauten. Alle Methoden, die zur Auswertung der Messdaten zum Einsatz kamen und wie die Daten im Detail ausgewertet wurden, ist in Kapitel 5 beschrieben.

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen und der Kalibrierung der bildgebenden Raman-Spektroskopie sind in Kapitel 6 vorgestellt. Kapitel 7 behandelt die Messungen der bildgebenden Raman-Spektroskopie und stellt ihre Ergebnisse ausführlich dar. Abschließend fasst Kapitel 8 die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick, für weiterführende Arbeiten.

Kapitel 2

Grundlagen

Dieses Kapitel gliedert sich nach dem Untersuchungsobjekt – Systeme realer Fluide und der verwendeten Methode – Laserspektroskopie.

2.1 Thermodynamik realer Fluide

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über Methoden zur Beschreibung realer Ein- und Mehrstoffsysteme geben. Die Darstellung der Thermodynamik realer Fluide orientiert sich an den beiden Bänden der Buchreihe „Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen“ von Stephan et al. [84, Kap. 13] und [83, Kap. 4] und dem Buch von Poling et al. [65].

In den folgenden Abschnitten werden jeweils nach einer kurzen Einführung in die Phänomenologie die Modelle zur Beschreibung realer Einstoff- und Mehrstoffsysteme vorgestellt.

2.1.1 Einstoffsysteme

Bei Gasen geringer Dichte ρ und damit großem molaren Volumen v gilt, dass die Gasmoleküle in guter Näherung als Massepunkte ohne räumliche Ausdehnung betrachtet werden können, die sich nur in Form elastischer Stöße begegnen. Das Gas folgt dann in seinem Verhalten der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase

$$pv = RT \quad (2.1)$$

mit dem Druck p , der universellen Gaskonstante R und der Temperatur T , wobei das molare Volumen und die Dichte über die Molmasse M des jeweiligen Stoffes nach Gleichung (2.2) zusammenhängen.

$$v = M/\rho \quad (2.2)$$

Im p, v -Diagramm von reinem Stickstoff (Abbildung 2.1 links) ist dieser Fall an der Isothermen für 273,15 K erkennbar. Sie beschreibt eine Hyperbel, da der Druck antiproportional zum molaren Volumen ist. Bei Absenkung der Temperatur nähert sich die Isotherme dem Zweiphasengebiet an, das sich zwischen Siede- und Taulinie aufspannt. Je näher die Isotherme an die Taulinie heranrückt, desto stärker weicht sie von der idealen Form ab. Dieser Effekt kann mit Hilfe von Potenzial-Modellen beschrieben werden. Sie approximieren die

Abhängigkeit der potenziellen Energie vom Abstand zweier Teilchen. Ein Beispiel für ein solches Modell ist das Lennard-Jones-(12,6)-Potenzial, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Abstand des Potenzialminimums ist mit r_m gekennzeichnet. Die Zahlen zwölf und sechs beziehen sich auf die Exponenten im Lennard-Jones-Potenzial in der Gleichung

$$\varphi = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.3)$$

mit dem Energiepotenzial φ , der Tiefe des Energieminimums ϵ , dem Atom- oder Molekülabstand r und dem Abstand des Nulldurchgangs des Potenzials σ .

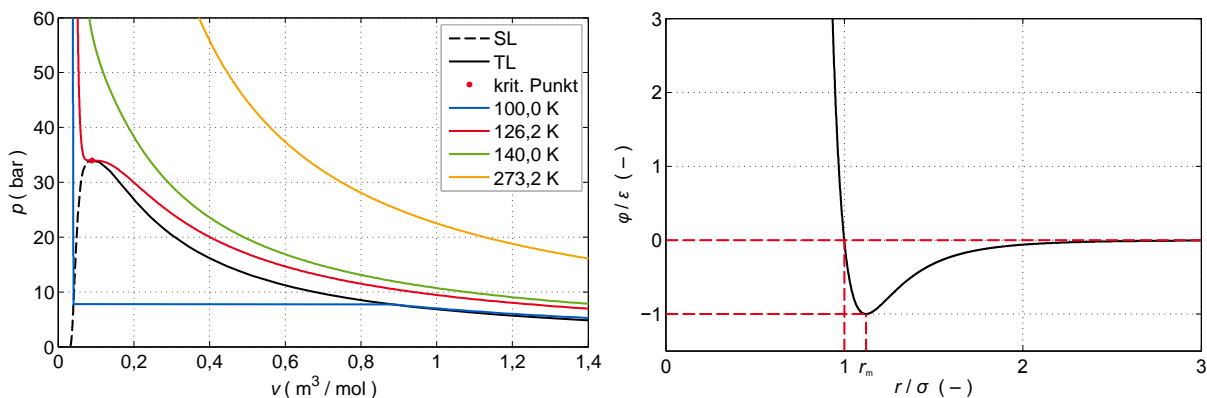


Abbildung 2.1: p,v -Diagramm mit Siedelinie (SL) und Taulinie (TL) für reinen Stickstoff (links) und Lennard-Jones-Potenzial (rechts)

Ein positiver Wert des Potenzials führt zu einer repulsiven, ein negativer zu einer attraktiven Kraft zwischen den Teilchen. Bei niedriger Temperatur bewegen sich die Moleküle so langsam, dass die anziehende Wirkung der Potenzialmulde zum Tragen kommt. Diese bewirkt, dass die Moleküle einen dichter gepackten Zustand einnehmen, als dies bei einem idealen Gas gleicher Temperatur und gleichen Drucks der Fall wäre. Bei sehr hohen Drücken steigt die Dichte so stark an, dass die räumliche Ausdehnung der Moleküle nicht mehr zu vernachlässigen ist. Das Lennard-Jones-Potenzial beschreibt dies mit dem steilen Anstieg des Potenzials hin zu kleinen Teilchenabständen. Die Abweichung von dem Verhalten eines idealen Gases kann durch den Realgasfaktor Z , auch Kompressibilitätsfaktor genannt, ausgedrückt werden. Er ist über die Gleichung

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (2.4)$$

definiert. Für ein ideales Gas nimmt er den Wert eins an. Ein Kompressibilitätsfaktor kleiner eins kennzeichnet ein Fluid, das dichter ist als ein ideales Gas bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Die Isothermen im p,v -Diagramm, die durch das Zweiphasengebiet verlaufen (bspw. $T = 100 \text{ K}$ in Abbildung 2.1 (links)) weisen einen Sprung im molaren Volumen zwischen Siede- und Taulinie auf. Die Isotherme wird hier durch die horizontal verlaufende Linie geschlossen, die die beiden Zustände auf Siede- bzw. Taulinie miteinander verbindet, die sich im Gleichgewicht befinden. Bei höheren Temperaturen wird dieser Dichtesprung auf

der Isothermen immer kleiner, bis sich die Eigenschaften der Flüssig- und der Gasphase gar nicht mehr unterscheiden. Dies ist genau bei Erreichen der kritischen Temperatur T_k (bei Stickstoff: $T_k = 126,19\text{ K}$) der Fall. Zusammen mit dem kritischen Druck p_k bilden sie den kritischen Punkt. Die kritische Isotherme weist dort einen Sattelpunkt auf, das heißt am kritischen Punkt gilt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = 0 \quad . \quad (2.5)$$

Häufig werden thermodynamische Größen mit ihrem Wert am kritischen Punkt nach der Vorschrift

$$\phi_r = \frac{\phi}{\phi_k} \quad (2.6)$$

dimensionslos gemacht. ϕ steht hier für eine beliebige skalare Größe.

Nicht nur die molaren Volumina von Gas- und Flüssigphase nähern sich zum kritischen Punkt hin an, bis sie seinen kritischen Wert v_k erreichen, sondern auch viele andere Größen wie die Enthalpie. Da die Differenz zwischen den Enthalpien auf Siede- und Taulinie der Verdampfungsenthalpie entspricht, wird diese am kritischen Punkt zu null. Bei Reinstoffen gilt, dass sobald entweder der kritische Druck oder die kritische Temperatur überschritten wird, führt eine Änderung der jeweils anderen Größe zu keiner Phasentrennung mehr.

Zustandsgleichung für reale Fluide nach van der Waals

Die bekannteste thermische Zustandsgleichung zur Beschreibung realer Fluide ist die Van-der-Waals-Gleichung (VdW-ZG)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \text{oder} \quad p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.7)$$

mit den beiden Van-der-Waals-Konstanten a und b . Sie kann als Polynom dritten Grades von v geschrieben werden. Sie gehört damit der Gruppe der kubischen Zustandsgleichungen mit zwei stoffspezifischen Parametern an. Der Parameter a bildet mit dem Volumen den Kohäsionsdruck $\frac{a}{v^2}$. Er trägt damit attraktiven Kräften Rechnung und vermindert den nach außen wirkenden Druck. Das Kovolumen b beschreibt das molare Volumen, das die Moleküle durch ihre räumlich Ausdehnung einnehmen und entspricht etwa dem molaren Volumen der Flüssigkeit des Stoffs bei niedrigem Druck.

Die Van-der-Waals-Gleichung beschreibt übergreifend den Bereich der Flüssig- und der Gasphase. Es können auch Isotherme im Zweiphasengebiet berechnet werden, die dann zwischen Siede- und Taulinie je ein lokales Minimum und Maximum aufweisen. Dieser Verlauf hat jedoch nur für übersättigten Dampf oder überhitze Flüssigkeiten physikalische Bedeutung. Der Sättigungsdampfdruck p_s , auf dessen Höhe die Isotherme zwischen Siede- und Taulinie horizontal verläuft, lässt sich aus der Bedingung berechnen, dass das Integral des Drucks nach der Zustandsgleichung über das molare Volumen in diesem Bereich null ergeben muss (Maxwellsches Kriterium):

$$\int_{v_f}^{v_g} (p - p_s) dv = 0 \quad . \quad (2.8)$$

Druck, Temperatur und molares Volumen am kritischen Punkt berechnen sich aus Bedingung (2.5) für die VdW-ZG zu

$$p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27bR} \quad \text{und} \quad v_k = 3b. \quad (2.9)$$

Werden die Van-der-Waals-Konstanten a und b so gewählt, dass sie den Verlauf der Isothermen für die Gasphase gut wiedergeben, so ergeben sich in der Regel große Abweichungen bei der Vorhersage des kritischen Punktes, der Dampfdruckkurve und der molaren Volumina der Flüssigkeit. Die Parameter können auch direkt aus den kritischen Daten berechnet werden, doch dann leidet die Qualität der Vorhersage der Gasdichten. Der Kompressibilitätsfaktor am kritischen Punkt nimmt unabhängig von den Parametern a und b für alle Stoffe den Wert $Z_k = 3/8 = 0,375$ an. Damit liegt er deutlich über den Werten realer Stoffe. Ji und Lempe [37] haben 555 Substanzen hinsichtlich dieser Größe untersucht. Über 80 % dieser Stoffe haben einen kritischen Kompressibilitätsfaktor zwischen $Z_k = 0,22$ und $Z_k = 0,30$ mit dem Häufigkeitsmaximum bei etwa 0,26.

Zustandsgleichungen auf Basis der Van-der-Waals-Gleichung

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Zustandsgleichungen, die auf der VdW-ZG aufbauen. Die bekanntesten sind die Zustandsgleichungen von Redlich und Kwong [69] (RK-ZG), ihre durch Soave [79] modifizierte Form (SRK-ZG) und eine weitere Modifikation nach Peng und Robinson [62] (PR-ZG). Diese werden im Folgenden vorgestellt und anhand ihrer Besonderheiten verglichen.

Redlich und Kwong [69] stellten 1949 eine Modifikation der VdW-ZG vor, in der der Parameter a durch a/\sqrt{T} ersetzt und der Nenner des attraktiven Terms um eine Abhängigkeit vom Kovolumen b ergänzt wurde:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{v(v + b)}. \quad (2.10)$$

Dies ermöglicht technisch brauchbare Genauigkeiten in der Vorhersage der Gasdichten, selbst wenn die Konstanten a und b nach

$$a = 0,4278 \frac{R^2 T_k^{2,5}}{p_k} \quad \text{und} \quad b = 0,0867 \frac{RT_k}{p_k} \quad (2.11)$$

direkt aus den Daten des kritischen Punktes berechnet werden.

Abbott [1] zeigte, dass die RK-ZG gute Ergebnisse für einatomige Substanzen und sphärische Moleküle ermöglicht, wohingegen sie das Verhalten komplexerer Moleküle unzureichend abbildet.

Pitzer et al. [64] schlugen den azentrischen Faktor ω als Maß der Abweichung eines Moleküls von der idealen Kugelform vor. Er ist definiert als

$$\omega = -\log_{10} \left(\frac{p_s(T_r = 0,7)}{p_k} \right) - 1 \quad (2.12)$$

mit dem Sättigungsdruck p_s bei der reduzierten Temperatur $T_r = 0,7$ und dem kritischen Druck p_k .

Soave [79] nutzte diese Größe, um dem Parameter a aus der Van-der-Waals-Gleichung eine stoffspezifische Temperaturabhängigkeit hinzuzufügen. Dabei verwendet er den gleichen Nenner wie die RK-ZG:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} . \quad (2.13)$$

Die Temperaturabhängigkeit ist über die Temperaturfunktion $\alpha(T)$ berücksichtigt:

$$a(T) = a_k \alpha(T) \quad \text{mit} \quad \alpha(T) = \left[1 + (0,48 + 1,57\omega - 0,176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 . \quad (2.14)$$

Bei dieser Zustandsgleichung sind die Parameter a_k und b ebenfalls direkt über den kritischen Druck und die kritische Temperatur mit den Gleichungen

$$a_k = 0,42747 \frac{R^2 T_k^2}{p_k} \quad \text{und} \quad b = 0,08664 \frac{RT_k}{p_k} \quad (2.15)$$

zu bestimmen.

Diese Modifikation führt vor allem in der Nähe des kritischen Punktes zu einer genaueren Beschreibung der Dampfdruckkurve. Gemeinhin wird der azentrische Faktor jedoch nicht als dritter Parameter gewertet (vgl. Schmidt und Wenzel [76]). Sowohl für die RK-ZG als auch für die SRK-ZG ergibt sich der kritische Kompressibilitätsfaktor zu $Z_k = 1/3$ [3, 29].

Peng und Robinson [62] erweiterten den Nenner des attraktiven Terms der SRK-ZG zu einer komplexeren Funktion des molaren Volumens v und des Kovolumens b mit dem Ziel, die Dichte am kritischen Punkt und der Flüssigkeit genauer vorherzusagen. Dies macht auch eine Anpassung der Temperaturfunktion α erforderlich. Das Ergebnis ist die Peng-Robinson-Zustandsgleichung (PR-ZG):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.16)$$

mit

$$a(T) = a_k \alpha(T) \quad \text{und} \quad \alpha(T) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 , \quad (2.17)$$

wobei

$$a_k = 0,45724 \frac{R^2 T_k^2}{p_k} \quad \text{und} \quad b = 0,0778 \frac{RT_k}{p_k} \quad (2.18)$$

gilt.

Der kritische Kompressibilitätsfaktor ergibt sich für die PR-ZG zu $Z_k = 0,307$ und liegt damit etwa 17 % über dem Häufigkeitsmaximum der Messwerteverteilung nach Ji und Lempe [37]. Laut Schmidt und Wenzel [76] liegt ein guter Kompromiss für den kritischen Kompressibilitätsfaktor kubischer Zustandsgleichungen etwa 15 % über den Messwerten, da sich sonst die Qualität der Vorhersage des molaren Volumens bei nahkritischen Temperaturen auf der Gasseite verschlechtert.

Mathias und Copeman [51] haben die Temperaturfunktion α der PR-ZG so modifiziert, dass sie drei Parameter besitzt, die an die Dampfdruckkurve des jeweiligen Stoffs angepasst werden kann.

Die SRK- und PR-ZG haben gemeinsam, dass sie die Flüssigkeitsdichten zu niedrig vorhergesagen. Um diesen Nachteil auszugleichen, entwickelten Peneloux et al. [61] auf Basis der Idee von Martin [49] eine Volumentranslation für die Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (vtSRK-ZG). Dieses Konzept wurden von verschiedenen Autoren [36, 74, 92] auch auf die Peng-Robinson-Zustandsgleichung angewendet (vtPR-ZG). Hierzu wird das molare Volumen im flüssigen Gebiet entlang einer Isobaren verschoben. Dies bietet den Vorteil, dass die Vorhersage der Flüssigkeitsdichten verbessert werden kann, ohne dass die Berechnung anderer Größen beeinflusst wird. Allerdings kann bei einer temperaturunabhängigen Volumentranslation nicht berücksichtigt werden, dass die Volumenabweichung mit steigender Temperatur in Richtung kritischer Punkt zunimmt. Wird dieser Effekt berücksichtigt, wie von Ahlers und Gmehling [3], so kann dies jedoch zu sich kreuzenden Isothermen und damit unphysikalischen Ergebnissen im Hochdruckbereich führen.

Die Vorteile der bisher vorgestellten Zustandsgleichungen liegen in der geringen Zahl stoffspezifischer Parameter, die für eine sehr große Zahl technisch relevanter Fluide leicht verfügbar sind. Außerdem sind sie auch für Gemische in der Regel leicht zu berechnen.

Virialgleichungen

Eine weitere Gruppe thermischer Zustandsgleichungen für reale Gase stellen die Virialgleichungen dar. Sie beschreiben über eine Reihenentwicklung die Abweichung vom Verhalten eines idealen Gases, also die Abweichung des Realgasfaktors Z von eins. Allgemein lautet diese Form der Zustandsgleichung

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (2.19)$$

Der zweite Virialkoeffizient B beschreibt die Interaktion zweier Teilchen, während der dritte Virialkoeffizient C eine Interaktion dreier Teilchen beschreibt. Ein Vorteil dieser Zustandsgleichung liegt in der guten Verfügbarkeit von Virialkoeffizienten für eine Vielzahl an Stoffen.

Außerdem wurden rein empirische Korrelationen entwickelt, mit denen sich der zweite und dritte Virialkoeffizient mit guter Genauigkeit aus den kritischen Größen und dem azentrischen Faktor ω berechnen lässt. Darunter ist die von Tsonopoulos [93] eingeführte Form sehr etabliert, die zur Beschreibung polarer Stoffe einen weiteren Koeffizienten a einführt. Es besteht kein Zusammenhang zwischen ihm und dem Parameter a der VdW-ZG. Die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten folgt der Vorschrift

$$B \cdot \frac{p_k}{RT_k} = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) + a f^{(2)}(T_r) \quad (2.20)$$

mit

$$f^{(0)}(T_r) = 0,1445 - 0,330/T_r - 0,1385/T_r^2 - 0,0121/T_r^3 - 0,000607/T_r^8 \quad (2.21)$$

und

$$f^{(1)}(T_r) = 0,0637 + 0,331/T_r^2 - 0,423/T_r^3 - 0,008/T_r^8 \quad (2.22)$$

$$f^{(2)}(T_r) = 1/T_r^6 . \quad (2.23)$$

Eine häufig verwendete Korrelation für den dritten Virialkoeffizienten stammt von Orbey und Vera [60] und lautet

$$C \cdot \left(\frac{p_k}{RT_k} \right)^2 = g^{(0)}(T_r) + \omega g^{(1)}(T_r) \quad (2.24)$$

mit

$$g^{(0)}(T_r) = 0,01407 + 0,02432/Tr^{2,8} - 0,00313/Tr^{10,5} \quad (2.25)$$

und

$$g^{(1)}(T_r) = -0,02676 + 0,0177/Tr^{2,8} + 0,04/Tr^3 - 0,003/Tr^6 - 0,00228/Tr^{10,5} . \quad (2.26)$$

Genauere Zustandsgleichungen

Neben diesen kubischen Zustandsgleichungen gibt es eine Vielzahl komplizierterer Zustandsgleichungen. Darunter sind hochgenaue Zustandsgleichungen (Genauigkeiten bei der Dichte in der Größenordnung 0,01–0,1 %), die speziell auf eine Spezies oder eine Gruppe von Spezies zugeschnitten sind. Diese sind jedoch nicht auf andere Stoffe übertragbar. Unter den technischen Zustandsgleichungen, deren Genauigkeit deutlich über der kubischer Zustandsgleichungen liegt, die jedoch auf eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe angewendet werden können, soll an dieser Stelle die Zustandsgleichung nach Span und Wagner [80–82] genannt werden. Sie basiert auf einer expliziten Gleichung für die freie Energie (auch Helmholtz-Energie genannt) in Abhängigkeit der Dichte und der Temperatur. Sie besitzt eine feste Form mit festen Exponenten für Dichte und Druck und zwölf stoffspezifische Parameter. Es wird nur zwischen polaren und schwach bis nicht polaren Stoffen unterschieden, für die jeweils eine feste Form existiert.

Alle thermodynamischen Eigenschaften für einphasige Systeme können als Ableitung der freien Energie formuliert werden. Die Dampfdruckkurve muss wie bei allen Zustandsgleichungen über das Maxwell-Kriterium bestimmt werden.

Berechnung weiterer thermodynamischer Größen

Mit Ansatzfunktionen, die spezifisch für jede thermische Zustandsgleichung gewählt werden müssen, lassen sich mithilfe der thermischen Zustandsgleichungen verschiedene weitere thermodynamische Größen wie die Entropie und die Enthalpie berechnen. Eine breite Übersicht über diese Ansatzfunktionen stellen Poling et al. [65, Kap. 6] bereit.

2.1.2 Mehrstoffsysteme

Für die Beschreibung der Zusammensetzung von Gemischen sind zwei Größen gebräuchlich: der Molanteil x_i und der Massenanteil w_i . Sie lassen sich mit den Molmassen der Reinstoffe M_i nach der Vorschrift

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} \quad (2.27)$$

ineinander umrechnen. Welche der beiden Darstellungen im Vorteil ist, hängt von der Anwendung ab.

Der thermodynamische Zustand eines Zweistoffsystems kann durch drei Größen vollständig definiert werden. Sind beispielsweise Druck, molares Volumen und der Stoffmengenanteil einer der beiden Stoffe bekannt, so sind alle anderen thermodynamischen Größen für diesen Zustand festgelegt. Ihre Werte lassen sich mit Zustandsgleichungen berechnen.

Das Phasengleichgewicht von Zweistoffsystemen lässt sich, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, im p, T, x -Raum darstellen, wobei der Molanteil auf der Siede- und Taulinie mit x beziehungsweise y bezeichnet wird. Sie beziehen sich in der Regel auf den Leichtsieder des

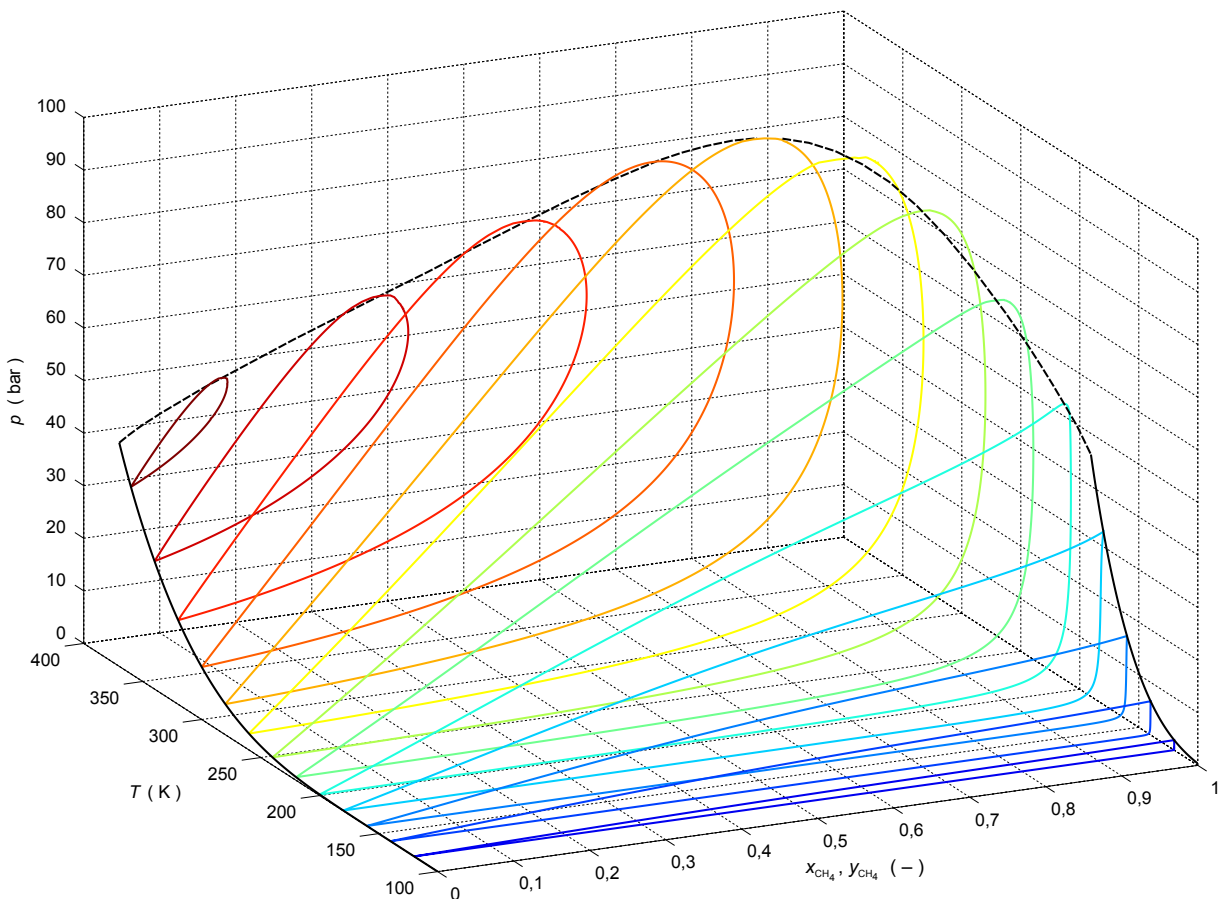


Abbildung 2.2: p, T, x -Diagramm des Phasengleichgewichts im Methan-Propan-System, isotherme Siede- und Taulinien (farbig), Dampfdruckkurven der Reinstoffe (schwarz) und kritische Umhüllende (---), Daten aus REFPROP [45]

Zweistoffsystemen, im folgenden Beispiel Methan. Die Konzentrationen des Schwersieders, hier Propan, entsprechen somit $x_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1 - x_{\text{CH}_4}$ und $y_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1 - y_{\text{CH}_4}$. Die Abbildung 2.2 zeigt das Phasengleichgewicht von Propan und Methan. Es sind, farbig markiert, die isothermen Siede- und Taulinien zwischen 120 und 360 K eingezeichnet.

Unter und rechts neben dem Raum, den die Siede- und Taulinien aufspannen, liegt Gas vor. Über und links neben diesem Raum liegt Flüssigkeit vor. In diesem Raum befindet sich das Zweiphasengebiet flüssig/gasförmig. Siede- und Taulinien treffen sich jeweils im kritischen Punkt, der in dieser Darstellung immer am höchsten Punkt (maximaler Druck) der isothermen Phasengrenzlinie liegt. Alle kritischen Punkte sind miteinander zur kritischen Umhüllenden verbunden. Außerdem sind die Dampfdruckkurven der Reinstoffe eingezeichnet. Überschreitet eine Isotherme die kritische Temperatur einer Komponente, so löst sich die Isotherme auf der jeweiligen Seite vom Rand des Diagramms ab. Das p, T, x -Diagramm soll nur dem Überblick dienen. In der Praxis werden Schnitte durch den p, T, x -Raum betrachtet.

Abbildung 2.3 zeigt die Siede- und Taulinien bei konstanter Konzentration des Systems Methan-Propan im p, T -Diagramm. Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, stellt der kritische Punkt bei Einstoffsystemen das obere Ende der Dampfdruckkurve dar. Für Zweistoffsysteme fester Zusammensetzung fallen die Siede- und Taulinie im p, T -Diagramm nicht zur Dampfdruckkurve als Linie zusammen.

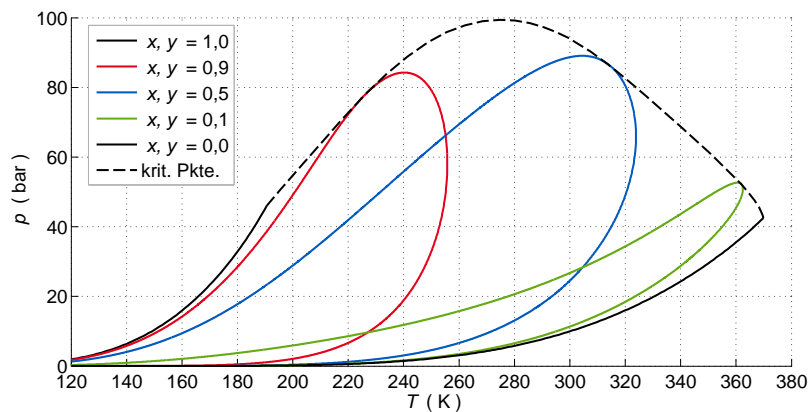


Abbildung 2.3: p, T -Diagramm für Gemische aus Methan und Propan, Methan-Konzentrationen auf Siede- und Taulinie (x, y), Daten aus REFPROP [45]

Die kritische Umhüllende berührt jede Dampfdruckkurve nur an ihrem kritischen Punkt. Es ist zu erkennen, dass der kritische Punkt im p, T -Diagramm weder bei maximaler Temperatur noch bei maximalem Druck der Siede- oder Taulinie liegen muss. Kein Punkt der Isokonzentrationssiedelinie kann mit einem Punkt auf der zugehörigen Taulinie im Gleichgewicht stehen, da sonst Gas und Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung hätten. Dies ist jedoch nur am kritischen Punkt oder bei azeotropen Gemischen der Fall. Es fällt auf, dass schon kleine Mengen des Schwersieders die Taulinie gegenüber dem Reinstoff stark verändern ($x_{\text{CH}_4} = 0,9$), wohingegen der gleiche Molanteil an Leichtsieder den Verlauf der Siedelinie des Schwersieders deutlich weniger beeinflusst ($x_{\text{CH}_4} = 0,1$).

Für technische Anwendungen werden meist die Schnitte (Isothermen bzw. Isobaren) in der p,x - und T,x -Ebene betrachtet. Für das System Methan-Propan sind solche p,x - und T,x -Diagramme in Abbildung 2.4 (links bzw. rechts) gezeigt.

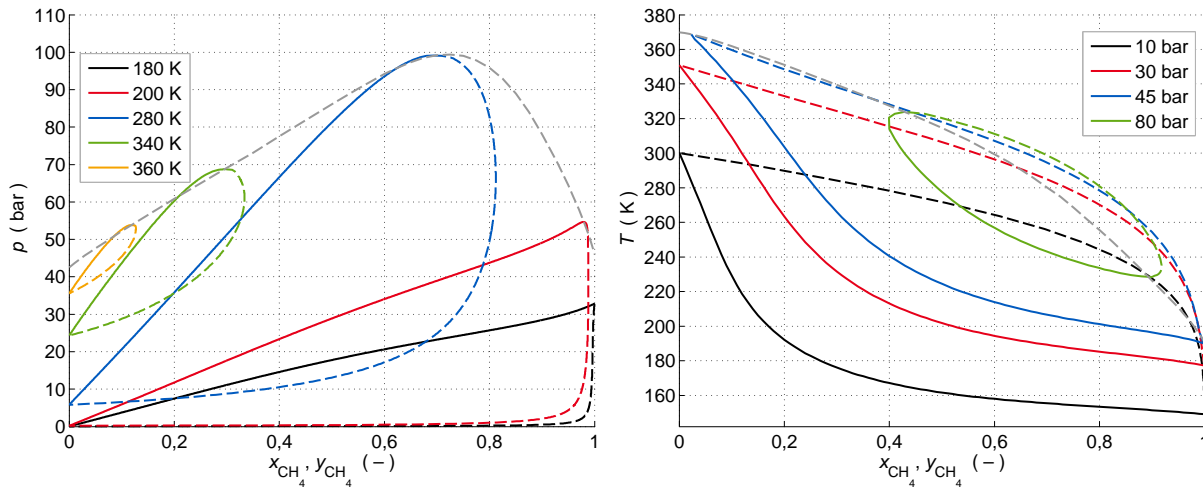


Abbildung 2.4: p,x -Diagramm (links) und T,x -Diagramm (rechts) für Gemische aus Methan und Propan, Methan-Konzentrationen auf Siedelinie ($x,-$) und Taulinie ($y,-$), Daten aus REFPROP [45]

Ein wichtiger Vorteil dieser Darstellungen gegenüber dem p,T -Diagramm ist, dass für Zustände, die im Zweiphasengebiet liegen, direkt die Stoffkonzentrationen der Flüssig- und Gasphase abgelesen werden können. Hierzu gilt es, im p,x -Diagramm die Schnittpunkte der gedachten horizontalen Isobaren mit der passenden Isothermen zu suchen und auf der Abzisse die Konzentration der Flüssigkeit (Schnittpunkt mit Siedelinie) und des Gases (Schnittpunkt mit Taulinie) abzulesen. Im T,x -Diagramm sind entsprechend die Schnittpunkte der horizontal verlaufenden Isothermen mit der Isobaren zur Abzisse hin abzutragen.

Sobald im p,x -Diagramm die kritische Temperatur des Leicht sieders ($T_{k,CH_4} = 190,56\text{ K}$) erreicht ist, löst sich die Isotherme von der Seite $x = 1$ ab (in Abbildung 2.4 links von 180 K nach 200 K). Mit weiter steigender Temperatur zieht sich das isotherme Zweiphasengebiet in Richtung des kritischen Punkts des Schwersieders ($T_{k,C_3H_8} = 369,89\text{ K}$) immer weiter zusammen, bis es bei Erreichen dieser Temperatur mit dem kritischen Punkt des Schwersieders zusammenfällt. Über der kritischen Temperatur des Schwersieders ist die Koexistenz von Flüssigkeit und Gas nicht mehr möglich.

Im T,x -Diagramm löst sich die Isobare bei Erreichen des niedrigeren der beiden kritischen Drücke der Reinstoffe (in diesem Fall des Schwersieders $p_{k,C_3H_8} = 42,51\text{ bar}$) von der Seite, an der 100 % dieses Stoffs vorliegt. Bei Erreichen des höheren kritischen Drucks (hier des Leicht sieders $p_{k,CH_4} = 45,99\text{ bar}$) verschwindet das Zweiphasengebiet jedoch nicht, sondern die Koexistenz von Flüssigkeit und Gas ist auch über den kritischen Drücken der Reinstoffe möglich (Isobare bei 80 bar in Abbildung 2.4 rechts). Sobald der höchste Punkt der kritischen Umhüllenden (wie in Abbildung 2.4 links oder in Abbildung 2.3 zu erkennen, etwa 100 bar) erreicht ist, fällt das Zweiphasengebiet in einem Punkt zusammen und die Koexistenz der beiden Phasen ist bei höheren Drücken nicht mehr möglich.

Klassifizierung realer Stoffgemische

Konynenburg und Scott [42] haben Zweistoffgemische anhand der kritischen Temperaturen der Reinstoffe in die folgenden *Klassen* (1–3) eingeteilt:

Klasse 1. Die Reinstoffe haben ähnliche kritische Temperaturen. Die kritischen Punkte der Reinstoffe sind mit einer durchgängigen kritischen Umhüllenden verbunden.

Klasse 2. Die Reinstoffe haben sehr unterschiedliche kritische Temperaturen. Die kritische Umhüllende ist unterbrochen.

Klasse 3. Sehr komplexe Mischungen, die nicht mit van-der-Waals-ähnlichen Zustandsgleichungen beschrieben werden können.

In der Arbeit von Konynenburg und Scott [42] werden nur Gemische der ersten beiden *Klassen* untersucht. Es wird auch noch eine weitere Unterscheidung nach *Typen* vorgenommen. Die *Klasse 1* wird nach dem Verhalten bei Temperaturen unter der kritischen Temperatur des Leichtsieders in *Typ I* und *II* unterschieden. Gemische der *Klasse 2* werden in die *Typen III–V* unterteilt, wobei sich *Typ IV* und *Typ V* nur hinsichtlich weiterer kritischer Linien von Dreiphasen-Gebieten bei niedrigen Temperaturen unterscheiden. Da das Verhalten bei sehr niedrigen Temperaturen und Dreiphasen-Gebiete in dieser Arbeit nicht behandelt werden, sind in Abbildung 2.5 die *Typen I+II* und die *Typen IV+V* zusammen dargestellt, da sich diese jeweils im Verlauf der kritischen Ortskurven ihrer Flüssigkeit-Gas-Phasengebiete nicht grundlegend unterscheiden.

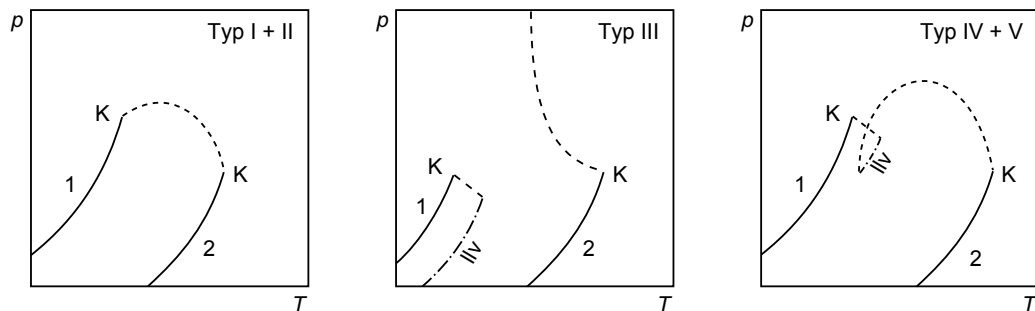


Abbildung 2.5: p, T -Diagramme der Gemisch-*Typen* nach Konynenburg und Scott [42], Dampfdruckkurven (durchgezogene Linien) mit kritischen Punkten K der Reinstoffe (1 und 2), kritische Ortskurven (Strichlinien) und Flüssigkeit-Flüssigkeit-Gas-Gleichgewicht (llv, Punkt-Strich-Linien), in Anlehnung an Sadus [73]

Typ I zeigt eine durchgängige kritische Ortskurve, die die kritischen Punkte der Reinstoffe miteinander verbindet. Das oben vorgestellte Gemisch aus Methan ($T_{k, \text{CH}_4} = 190,56 \text{ K}$) und Propan ($T_{k, \text{C}_3\text{H}_8} = 369,89 \text{ K}$) ist ein typisches Gemisch der *Klasse 1* und zeigt das Verhalten von *Typ I+II*. *Typ III* beschreibt Gemische, bei denen die kritischen Temperaturen der Reinstoffe weit auseinanderliegen. Die kritische Umhüllende verläuft ab einer gewissen Temperatur steil nach oben in Richtung $p \rightarrow \infty$. Es gibt eine zweite kritische Linie, die vom Dreiphasengebiet (flüssig-flüssig-gasförmig, *engl.* liquid-liquid-vapour, llv) zum kritischen Punkt des Leichtsieders führt. Systeme der *Typen IV+V* weisen eine kritische Ortskurve auf, die von einem Dreiphasengebiet (llv) unterbrochen ist.

Konynenburg und Scott [42] haben gezeigt, dass sich das Verhalten unterschiedlicher Mischungs-Klassen und -Typen durch die VdW-ZG qualitativ wiedergeben lässt. Sie führten drei Parameter ein, die aus den Parametern a und b der Reinstoffe gebildet werden, anhand derer sich das Gemisch einem bestimmten *Typ* zuordnen lässt.

Mischungsregeln für Zustandsgleichungen auf Basis der Van-der-Waals-Gleichung

Für die mathematische Beschreibung realer Stoffgemische wird häufig ebenfalls die Van-der-Waals-Zustandsgleichung (2.7) verwendet. Van der Waals [95] schlug hierzu die quadratischen Mischungsregeln

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{und} \quad b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.28)$$

vor, wobei die Indizes i und j für die einzelnen Komponenten und der Index m für die Eigenschaften des Gemischs stehen. Die Parameter (a_{ij} und b_{ij} für $i \neq j$), die die Interaktion jeweils zweier unterschiedlicher Komponenten untereinander beschreiben, werden in ihrer einfachsten Form meist nach

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{und} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (2.29)$$

berechnet, wobei es sich bei k_{ij} um einen an die Mischung anpassbaren Interaktionsparameter handelt. Durch (2.29) bleibt die quadratische Form für a_m erhalten, doch die Berechnung von b_m aus (2.28) vereinfacht sich zu der linearen Form

$$b_m = \sum_i x_i b_i. \quad (2.30)$$

Die oben genannte Mischungsregel ist für alle kubischen Zustandsgleichungen, die auf der VdW-ZG aufbauen, gebräuchlich. Han et al. [30] haben diverse Gemische mit sieben verschiedenen Zustandsgleichungen untersucht und beobachtet, dass die PR-ZG der SRK-ZG für Mischungen, die Stickstoff oder Wasserstoff enthalten, überlegen ist.

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass Gemische, die stark von einem idealen Mischungsverhalten abweichen, nur unzureichend mit diesen einfachen Mischungsregeln beschrieben werden können [2, 59]. Dies gilt sowohl für die Berechnung von Phasengleichgewichten als auch anderen thermodynamischen Größen wie Mischungsenthalpien.

Es gibt eine Vielzahl weiterer Mischungsregeln, über die Wei und Sadus [100] einen ausführlicheren Überblick geben. Unter den vielen Mischungsregeln sind noch jene auf Basis der Gibbs-Energie zu nennen, da sie große Verbreitung gefunden haben. Eine davon ist die Mischungsregel nach Huron und Vidal [32], bei der sich der Parameter b_m nach Gleichung (2.30) und a_m mit der freien Exzessenergie (*engl.* excess Gibbs free energy) bei unendlichem Druck g_∞^E nach

$$a_m = b_m \left(\sum_i \frac{a_i}{b_i} x_i - \frac{g_\infty^E}{\Lambda} \right) \quad (2.31)$$

mit

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \ln \left(\frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right) \quad (2.32)$$

bei Verwendung der PR-ZG berechnet.

Orbey und Sandler [59] haben gezeigt, dass Mischungsmodelle auf Basis der freien Gibbs-Enthalpie sehr exakt an Messdaten für die Exzessenthalpie oder das Phasengleichgewicht angepasst werden können. Allerdings reicht es häufig nicht, die Mischungsregeln an das Phasengleichgewicht oder die Exzessenthalpie anzupassen, um mit den resultierenden Mischungsparametern die jeweils andere Größe zu berechnen. Sie haben deshalb eine Methode vorgeschlagen, mit der die Mischungsparameter an Daten beider Größen angepasst werden können.

Mischungsregeln für Virialgleichungen

Auch für die Virialgleichung existiert eine Vielzahl von Mischungsregeln. Gemeinsam haben diese jedoch, dass die zweiten und dritten Virialkoeffizienten B und C dabei in der Regel nach den Vorschriften

$$B_m = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad \text{und} \quad C_m = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k C_{ijk} \quad (2.33)$$

mit

$$C_{ijk} = (C_{ij} C_{jk} C_{ik})^{1/3} \quad (2.34)$$

gemischt werden.

Die Mischungsmodelle unterscheiden sich in der Berechnung von B_{ij} und C_{ij} für uneinheitliche Indizes. Nach Tsonopoulos [93] werden diese nach den gleichen Vorschriften berechnet, die auch für die Reinstoffe gelten (2.20–2.26). Zur Berechnung werden aber keine tatsächlichen kritischen Daten des Gemischs verwendet, sondern wie folgt aus den Werten der Einzelstoffe berechnet:

$$T_{k,ij} = \sqrt{T_{k,i} T_{k,j}} \cdot (1 - k_{ij}) \quad \text{und} \quad p_{k,ij} = \frac{4T_{k,ij} (Z_{k,i} + Z_{k,j})}{(\sqrt[3]{v_{k,i}} + \sqrt[3]{v_{k,j}})^3} \quad (2.35)$$

Der einzige anpassbare Parameter dieses Mischungsmodells k_{ij} modifiziert die pseudo-kritische Temperatur $T_{k,ij}$ des Gemischs. Dies ist eine reine Rechengröße und ist nicht als tatsächliche kritische Temperatur der Mischung zu verstehen. Die weiteren Parameter ergeben sich nach

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad \text{und} \quad a_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2}, \quad (2.36)$$

wenn beide Stoffe polar sind, sonst ist a_{ij} gleich null.

Die Enthalpie eines Gemischs h_m kann mithilfe der Ansatzfunktion (5.24) unter Verwendung der Virialkoeffizienten des jeweiligen Gemischs berechnet werden. Die hierzu benötigte Enthalpie des idealen Gases der Mischung h_m^{ig} berechnet sich aus den Idealgas-Enthalpien der Reinstoffe nach der Gleichung

$$h_m^{\text{ig}} = \sum_i x_i h_i^{\text{ig}}. \quad (2.37)$$

2.2 Laserspektroskopische Methoden

Laserspektroskopische Messmethoden beruhen auf der Wechselwirkung von kohärentem Licht mit Materie. Anhand der Veränderung, die das Licht durch diese Wechselwirkung gegenüber dem eingestrahlteten Licht erfährt, lassen sich Rückschlüsse auf die Eigenschaften der beteiligten Materie ziehen. Laserspektroskopische Methoden erfordern eine Strahlquelle für die Anregung des Wechselwirkungsprozesses und einen photosensitiven Detektor, der das Messsignal registriert, das ebenfalls in Form von Licht vorliegt.

Für die Beschreibung der Methoden ist der Zusammenhang zwischen der Energie eines Photons E_{ph} und seiner Wellenlänge λ_{ph} bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{ph}}$ relevant. Dieser lautet

$$E_{\text{ph}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{ph}}} = hc\tilde{\nu}_{\text{ph}} \quad (2.38)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c und dem Planckschen Wirkungsquantum h .

Wenn von der Laserenergie gesprochen wird, ist in der Regel die Gesamtenergie eines einzelnen Laserpulses gemeint, also die Summe der Energien aller Einzelphotonen E_{ph} eines Laserpulses. In dieser Arbeit wird der Begriff Laserenergiedichte verwendet, womit immer eine flächenbezogene Energiedichte nach der Definition dE/dA gemeint ist.

In den folgenden Abschnitten werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden beschrieben. Gegliedert sind die Messmethoden nach den ihnen zugrundeliegenden Wechselwirkungsprozessen, mit deren Beschreibung jeder Abschnitt beginnt. Im Anschluss daran wird die Funktionsweise der jeweiligen Messtechnik erklärt.

2.2.1 Absorption

Physikalischer Hintergrund

Die Quantenmechanik besagt, dass die innere Energie der Materie nicht kontinuierlich jeden Wert annehmen kann, sondern nur diskrete Energiewerte, die spezifisch für die betrachteten Stoffe sind. Dabei gibt es unterschiedliche Arten sich überlagernder Energiezustände. Diese sind elektronische Zustände, Vibrationszustände und Rotationszustände. Zwei benachbarte elektronische Energiezustände haben die größte Energiedifferenz, wohingegen die Energiedifferenz zwischen benachbarten Rotationszuständen am geringsten ist. Die innere Energie eines Moleküls ist definiert durch die Überlagerung dieser Zustände. Je komplexer ein Molekül ist, desto mehr Freiheitsgrade besitzt es, wodurch die Verteilungsdichte der Energieniveaus zunimmt.

Absorption kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit dann stattfinden, wenn das Molekül einen Zustand besitzt, dessen Energie der Summe aus der Photonenenergie und der inneren Energie des Moleküls zum Zeitpunkt der Wechselwirkung entspricht. Das Molekül befindet sich anschließend in diesem angeregten Energiezustand. Für die Absorption muss also die Bedingung

$$E - E_0 = E_{\text{ph}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{ph}}} \quad (2.39)$$

mit der Energie des Ausgangszustands E_0 und der Energie des angeregten Zustands E erfüllt sein.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird, hängt somit von der Verteilung der inneren Energiezustände der Materie und deren Besetzung zum Zeitpunkt der Wechselwirkung ab.

Anwendung

Der Prozess der Absorption wird vielfältig zur Messung von Konzentrationen, Temperaturen und anderen Größen eingesetzt [14, 41, 75]. Hierzu wird meist infrarotes (IR) Licht verwendet, da die Photonenenergie von IR-Licht in der Größenordnung der Energiedifferenzen von Vibrations- oder Rotationszuständen liegt. Die Absorptionsspektroskopie basiert auf der Abnahme der Laserlichtintensität einer bestimmten Wellenlänge entlang seiner Ausbreitungsrichtung in einem absorbierenden Medium. Die Signalabnahme folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz für die Absorption

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (2.40)$$

mit dem Transmissionsgrad T , den Intensitäten vor und nach dem Absorptionsprozess I bzw. I_0 , dem Absorptionskoeffizienten α und der Länge der Absorptionsstrecke (auch Schichtdicke) l .

Bei der Laserinduzierten Fluoreszenz und Phosphoreszenz (LIFP) ist der Absorptionsprozess der Auslöser für die sich anschließende Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemission. Um die photophysikalischen Vorgänge bei der LIFP besser zu verstehen, ist es notwendig, das Absorptionsverhalten des betrachteten Stoffs genau zu kennen. Da im Rahmen dieser Arbeit die LIFP von Aceton verwendet wird, wird das Absorptionsverhalten von Aceton einer genaueren Betrachtung unterzogen. Absorptionsspektroskopie wird hingegen nicht angewendet.

In der Literatur sind je nach untersuchter Substanz zwei unterschiedliche Größen für die Beschreibung der Absorption gebräuchlich. Für Flüssigkeiten wird in der Regel der Absorptionskoeffizient α verwendet, der nach Gleichung (2.40) definiert ist. Bei der Beschreibung der Absorption von Gasen ist hingegen die Verwendung des Absorptionsquerschnitts σ_{abs} üblich. Dieser lässt sich mithilfe der Gleichung

$$\sigma_{\text{abs}} = \alpha / N_{\text{abs}} \quad (2.41)$$

aus dem Absorptionskoeffizienten und der Absorberzahldichte N_{abs} berechnen.

In dieser Arbeit wird die Absorption sowohl in der Gasphase als auch in Flüssigkeit untersucht. Da weder bei dem Übergang von flüssig zu überkritisch noch von gasförmig zu überkritisch ein Phasenübergang stattfindet, ist eine eindeutige Unterscheidung dieser Zustände nicht immer ohne Weiteres möglich. Aus diesem Grund erscheint die einheitliche Verwendung einer Größe zur Beschreibung der Absorption aller Aggregatzustände in transkritischen Systemen sinnvoll. Da auch in der flüssigen Phase die Dichte bei Annäherung an den kritischen Punkt stark variiert, wird für alle Zustände die Absorption mithilfe des Absorptionsquerschnitts σ_{abs} beschrieben.

2.2.2 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Physikalischer Hintergrund

Bei Fluoreszenz und Phosphoreszenz handelt es sich um Prozesse, bei denen im inneren Energiezustand eines Moleküls gespeicherte Energie in Form eines ausgesendeten Photons frei wird und das Molekül in seinen elektronischen Grundzustand übergeht. Die Wellenlänge des ausgesendeten Photons hat nach Gleichung (2.39) genau die Wellenlänge, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht.

Bei der Fluoreszenz handelt es sich um einen strahlungsbehafteten Übergang von einem angeregten Singulettzustand auf einen Singulettzustand geringerer Energie, wohingegen die Phosphoreszenz dem strahlungsbehafteten Übergang von einem Triplettzustand (T) in einen Singulettzustand (S) geringerer Energie entspricht. Die Besetzung des Triplettzustands findet in der Regel durch den Prozess des Intersystem Crossing (ISC) statt. Dies ist ein strahlungsloser Übergang zwischen einem Singulettzustand und einem Triplettzustand.

Singulett und Triplett beschreiben unterschiedliche Werte der Multiplizität des Elektronenspins eines Energiezustands. Dabei gilt es zu beachten, dass der Übergang zwischen zwei elektronischen Übergängen, die sich hinsichtlich der Multiplizität unterscheiden, im Sinne der Auswahlregel als verboten bezeichnet wird. Verboten heißt in diesem Zusammenhang, dass sie ebenfalls auftreten, jedoch wesentlich seltener als Übergänge, die im Einklang mit der Auswahlregel stehen (gleiche Multiplizität der elektronischen Zustände).

Aus den genannten Gründen ist die Häufigkeit des Fluoreszenzprozesses wesentlich größer als die des Phosphoreszenzprozesses. In der Praxis äußert sich dies in einer wesentlich kürzeren Lebensdauer der Fluoreszenzemission $\tau_{\text{fl}} < 1 \mu\text{s}$ im Vergleich zur Lebensdauer des Phosphoreszenzprozesses $\tau_{\text{ph}} > 1 \mu\text{s}$.

Befindet sich ein Molekül in einem angeregten Zustand, so kann es unter Emission eines Photons oder strahlungslos durch Energieübertragung beim Stoß mit einem anderen Molekül (Stoßlöschung, Quenching) in den Grundzustand S_0 zurückkehren. Dies gilt sowohl für die Fluoreszenz als auch für die Phosphoreszenz. Fluoreszenz und Phosphoreszenz stehen also jeweils in Konkurrenz mit dem Prozess der Stoßlöschung, und die Stoßlöschrates hat großen Einfluss auf ihre Lebensdauern.

Anwendung

In dieser Arbeit wird die Laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Aceton untersucht. Bevor ein Acetonmolekül Fluoreszenz oder Phosphoreszenz emittieren kann, muss es ultraviolettes (UV) Licht absorbieren. Die Photonenenergie des UV-Lichts reicht aus, um die Acetonmoleküle vom elektronischen Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 zu überführen. Der dominierende Prozess von diesem Zustand aus ist das ISC in den Triplettzustand T_1 [87, 88]. Nur etwa 0,1 % der angeregten Moleküle kehrt durch den Fluoreszenzprozess in den Grundzustand zurück [40].

Trotzdem ist die Phosphoreszenzausbeute aufgrund weiterer Konkurrenzprozesse in der Regel wesentlich geringer als die Fluoreszenzausbeute. Die Phosphoreszenz von Aceton weist eine sehr starke Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration auf. Das Sauerstoffmolekül ist für seinen sehr starken Quenching-Effekt bekannt [43]. Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Effizienz der Fluoreszenz ist deutlich schwächer ausgeprägt und ist überhaupt erst bei hohen Drücken erkennbar [88]. Der wesentlich stärkere Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Phosphoreszenz lässt sich mit der größeren Lebensdauer des T_1 -Zustands gegenüber der des S_1 -Zustands erklären, wodurch deutlich mehr Zeit für Stöße mit anderen Molekülen vorhanden ist.

Durch die starke Abhängigkeit der Phosphoreszenz von der Sauerstoffkonzentration kann die LIFP als Sauerstoffsensor eingesetzt werden. Hierzu soll der Prozess betrachtet werden, der auf die Injektion von sauerstofffreiem, flüssigen Aceton in eine Gasumgebung aus Stickstoff und Sauerstoff folgt. Zunächst beginnt das Aceton zu verdampfen. Aufgrund der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase ist aus diesem Bereich Fluoreszenz von Acetondampf, jedoch wenig bis gar kein Phosphoreszenzsignal zu erwarten. Unter der Annahme, dass eine Phasengrenzfläche (z. B. die Oberfläche eines Tropfens) einen Widerstand für den Stofftransport darstellt, sollte das Phosphoreszenzsignal in der Flüssigkeit länger erhalten bleiben.

Dies ermöglicht den Einsatz der planaren Laserinduzierten Fluoreszenz und Phosphoreszenz zur Unterscheidung zwischen Gasphase und Flüssigkeit in transkritischen Systemen [90, 91].

Eine weitere Eigenschaft ist, dass die Phosphoreszenz von flüssigem Aceton eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweist. Da die Fluoreszenz nahezu temperaturunabhängig ist [90, 91], bietet diese Methode das Potenzial zur Temperaturmessung von flüssigem Aceton, z. B. in einem Tropfen.

2.2.3 Raman-Streuung

Physikalischer Hintergrund

Der Raman-Effekt beschreibt die inelastische Streuung von Licht an Atomen und Molekülen und ist benannt nach seinem Entdecker C. V. Raman [68]. Inelastisch bedeutet, dass dabei eine Energieübertragung zwischen dem Photon und der Materie stattfindet. Im Unterschied zur Absorption, bei der das Molekül die Energie des Photons vollständig aufnimmt, wird bei der Raman-Streuung nur ein Teil der Photonenenergie auf die Materie übertragen. Für die Absorption des Photons muss seine Energie zu der Differenz zweier Energieniveaus des Moleküls resonant sein. Das heißt, seine Energie muss das Molekül in einen angeregten Zustand überführen können (siehe Abschnitt 2.2.1). Ist das Photon nicht resonant, kann das Molekül nicht in einen angeregten Zustand überführt werden. Da das Molekül keinen Zustand mit der Energie $E = E_0 + E_{\text{ph}}$ besitzt, kann es das Photon nicht absorbieren. Deshalb muss es sehr schnell auf ein ihm eigenes Energieniveau zurückkehren, wobei die überschüssige Energie durch Aussendung eines Photons abgegeben wird. Der Energiezustand mit der Energie $E = E_0 + E_{\text{ph}}$, der nicht zu den Energieniveaus des Moleküls resonant ist, wird auch als virtuelles Energieniveau bezeichnet.

Wenn der Energiezustand des Moleküls nach dem Streuprozess dem ursprünglichen entspricht, so war der Prozess elastisch und wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Das Photon hat dann annähernd die gleiche Energie und damit die gleiche Wellenlänge wie das eingestrahlte Photon. Unterscheidet sich der neue vom ursprünglichen Energiezustand, so handelt es sich um Raman-Streuung. Seine Energie kann niedriger oder höher sein als zuvor. Ist die Energie des Moleküls höher als die ursprüngliche, so ist die Energie des abgestrahlten Photons um diese Energiedifferenz reduziert. Dieser Fall wird als Stokes-Raman-Streuung bezeichnet. Ist die Energie des Moleküls nach dem Streuprozess niedriger als zuvor, so hat das emittierte Photon eine um die Energiedifferenz erhöhte Energie. In diesem Fall handelt es sich um anti-Stokes-Raman-Streuung. Die Änderung der Energie des Photons äußert sich dabei in einer Änderung seiner Wellenlänge nach der Gleichung

$$E_0 - E = \Delta E_{\text{Ram}} = hc\Delta\tilde{\nu}_{\text{Ram}} \quad (2.42)$$

mit der Energie des ursprünglichen und des resultierenden Zustands des Moleküls E_0 bzw. E , der Energiedifferenz ΔE_{Ram} und der Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Ram}}$ zwischen einfallendem und emittiertem Photon. Die Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Ram}}$ wird auch Raman-Verschiebung (engl. *Raman-shift*) genannt.

Die Wellenlänge des emittierten Photons λ_{Ram} ist durch den Zusammenhang

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Ram}} = \tilde{\nu}_{\text{Ram}} - \tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda_{\text{Ram}}} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (2.43)$$

definiert und neben der stoffspezifischen Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Ram}}$ auch von der Wellenlänge des eingestrahnten Photons λ_0 abhängig.

Anwendung zur Konzentrationsmessung

Die Raman-Signalintensität I_{Ram} aus einem Messvolumen der Länge L entlang der Richtung der Laserstrahlausbreitung ergibt sich nach [41, Kap. 6] zu

$$I_{\text{Ram}} = C I_L N_i \frac{d\sigma_{\text{Ram},i}}{d\Omega} \Omega L \quad (2.44)$$

mit der Kalibrierkonstanten C , der Laserintensität I_L , der Anzahldicke N_i der Moleküle der Spezies i , dem differentiellen Raman-Streuquerschnitt $d\sigma_{\text{Ram},i}/d\Omega$ und dem durch die Sammeloptik abgedeckten Raumwinkel Ω . Gleichung (2.44) basiert auf der Annahme, dass die Anzahldicke der betrachteten Spezies und die Raman-Streuquerschnitte über die Länge L konstant sind. Letztere sind hauptsächlich von der Temperatur abhängig, im für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich zwischen 293 und 553 K jedoch bei ausreichend breitbandiger Detektion temperaturunabhängig [18, S. 231].

Für das integrale Raman-Signal S_{Ram} über die Dauer eines Laserpulses für das Volumen V ergibt sich der Zusammenhang

$$S_{\text{Ram}} = C \frac{dE_L}{dA} N_i \frac{d\sigma_{\text{Ram},i}}{d\Omega} \Omega V \quad (2.45)$$

mit der Annahme, dass neben Anzahldicke und Raman-Streuquerschnitt auch die lokale Energiedichte des Laserpulses dE_L/dA über das betrachtete Volumen konstant ist.

In einem System mit den zwei Spezies A und B besteht zwischen dem Signalverhältnis der Messkanäle beider Spezies und der Gemischzusammensetzung eine feste Beziehung. Der Stoffmengenanteil des Stoffs A kann nach

$$x_A = \frac{S_A}{S_A + kS_B} = \frac{1}{1 + kS_B/S_A} . \quad (2.46)$$

mit der Kalibrierkonstanten k berechnet werden. Diese setzt sich zusammen aus dem Verhältnis der Konstanten C_i und den differenziellen Raman-Streuquerschnitten $\frac{d\sigma_{\text{Ram},i}}{d\Omega}$ der beiden Spezies. Unter der Voraussetzung, dass beide Kanäle Signal im gleichen Raumwinkel Ω sammeln, die Signale mit demselben Laserpuls angeregt werden und aus demselben Volumen stammen, kürzen sich all diese Größen heraus. Das Signalverhältnis ist somit ausschließlich eine Funktion der Gemischzusammensetzung.

Anwendung zur Temperaturmessung in der Gasphase

Der thermodynamische Zustand eines Zweistoffsystems ist, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, durch Druck, molares Volumen und Stoffmengenanteil einer Komponente vollständig definiert. Das bedeutet, dass die Temperatur mit diesen Größen ebenfalls festgelegt ist. Unter der Annahme, dass der Druck über das Messvolumen konstant und bekannt ist, fehlt nach der Messung des Stoffmengenanteils einer Komponente nur noch das molare Volumen, um die Temperatur berechnen zu können. Zur Berechnung der Temperatur aus den genannten Größen wird eine thermische Zustandsgleichung für Gemische benötigt, von denen einige in Abschnitt 2.1.2 vorgestellt worden sind.

Sind die Raman-Signale aller Spezies linear von der jeweiligen Anzahldichte abhängig, so ist die Summe der Raman-Signale gemäß (2.47) proportional zur Gesamtteilchenanzahldichte N_{ges} im Messvolumen.

$$S_A + kS_B \propto N_{\text{ges}} \quad (2.47)$$

Dabei ist das Signal des Stoffs B durch die Kalibrierkonstante k so an das Signal von Stoff A angepasst, dass sie bei einer Mischung der beiden Stoffe zu gleichen Teilen gleich hoch sind.

Da sich bei der Addition der Raman-Signale ihre Abhängigkeit von der lokalen Laserenergiedichte nicht herauskürzen kann, muss diese bei der Messung der Anzahldichte berücksichtigt werden. Unter bestimmten Bedingungen kann angenommen werden, dass die flächenbezogene Energiedichte des Laserstrahls entlang seiner Ausbreitungsrichtung über die gesamte Länge des Messvolumens konstant ist. Wenn dies gilt und innerhalb des Messvolumens ein Bereich bekannter Dichte vorliegt, so kann eine inhomogene Energieverteilung in der Ebene senkrecht zur Laserausbreitungsrichtung mithilfe des Raman-Signals im Bereich bekannter Dichte korrigiert werden.

Damit angenommen werden kann, dass die Laserenergiedichte entlang der Ausbreitungsrichtung konstant ist, muss der Laserstrahl weitgehend kollimiert sein und darf über die Länge des Messvolumens keine Abschwächung relevanter Stärke erfahren. Im Folgenden werden mögliche Prozesse diskutiert, die zu einer solchen Abschwächung führen könnten.

Die Raman-Streuquerschnitte liegen für die wesentlich stärkere Stokes-Raman-Streuung in der Größenordnung 10^{-30} cm^2 . Deshalb ist selbst bei sehr hohen Drücken nicht davon auszugehen, dass der spontane Raman-Streuprozess zu einer nennenswerten Abschwächung des Laserstrahls entlang seiner Ausbreitungsrichtung führt, jedoch kann der Laserstrahl durch stimulierte Raman-Streuung deutlich stärker abgeschwächt werden. Stimulierte Raman-Streuung tritt bei hohen Dichten und Laserintensitäten auf und nimmt nicht linear mit der Laserintensität zu. Um auszuschließen, dass dieser Prozess im betrachteten System zum Tragen kommt, muss überprüft werden, ob die Signale der spontanen Raman-Streuung bis zu den betrachteten Laserenergien linear mit der Laserenergie skalieren.

Absorption kann eine starke Abschwächung des Laserstrahls hervorrufen. Um dies zu vermeiden, muss eine Wellenlänge verwendet werden, die für keine der verwendeten Stoffe resonant ist.

Ein weiterer Prozess, der den Laser entlang seiner Ausbreitungsrichtung abschwächen kann, ist die Rayleigh-Streuung, bei der das gestreute Licht, wie oben beschrieben, die gleiche Wellenlänge wie das einfallende Licht hat. Die Streuquerschnitte für die Rayleigh-Streuung liegen in der Größenordnung von 10^{-27} cm^2 , wodurch der Prozess etwa 1000 mal häufiger auftritt als die spontane Raman-Streuung. In Anhang B wird jedoch gezeigt, dass die Extinktion des Laserstrahls durch Rayleigh-Streuung unter den in dieser Arbeit auftretenden Bedingungen vernachlässigbar ist.

Kapitel 3

Untersuchte Stoffsysteme

Im Rahmen der Arbeit dient in der Regel reiner Stickstoff als Umgebungsgas. Für einzelne Messungen wurden ihm bis zu 5 % Sauerstoff beigemischt. Als Tropfenflüssigkeiten kommen Aceton, *n*-Hexan, *n*-Heptan, Diethylether und das Fluorketon FK-5-1-12 zum Einsatz. Die Tropfenflüssigkeiten werden nachfolgend zusammenfassend als Kraftstoffe bezeichnet, da sie in den Messungen die Rolle des flüssigen Kraftstoffs einnehmen.

3.1 Reinstoffe

Tabelle 3.1 fasst die wichtigsten Stoffdaten der verwendeten Reinstoffe zusammen. Methan ist hier aufgelistet, da es als Vergleichsstoff bei den Raman-Messungen verwendet wird. Die Daten stammen für alle Stoffe aus REFPROP [45].

Tabelle 3.1: Daten der in dieser Arbeit verwendeten Reinstoffe mit der Temperatur am Tripelpunkt T_t und der Siedetemperatur T_s bei 1,013 25 bar

	M (g/mol)	T_t (K)	T_s (K)	T_k (K)	p_k (bar)	v_k (l/kmol)	ω (–)
Stickstoff	28,01	63,2	77,4	126,2	33,96	89,4	0,037
Sauerstoff	32,00	54,4	90,2	154,6	50,43	73,4	0,022
Methan	16,04	90,7	111,7	190,6	45,99	98,6	0,011
Aceton	58,08	178,5	329,2	508,1	47,00	212,8	0,307
<i>n</i> -Hexan	86,18	177,8	341,9	507,8	30,34	369,6	0,299
<i>n</i> -Heptan	100,20	182,6	371,5	540,1	27,36	431,9	0,349
Diethylether	74,12	156,9	307,6	466,7	36,44	280,8	0,281
FK-5-1-12	316,04	165,0	322,2	441,9	18,65	494,5	0,471

In Abbildung 3.1 sind die Dampfdruckkurven aller Reinstoffe im p, T -Diagramm aufgetragen. Alle Dampfdruckkurven sind von ihrem Tripelpunkt aus bis zu ihrem kritischen Punkt gezeichnet. Die kritischen Punkte der Kraftstoffe decken einen großen Bereich ab, der sich bei p_k von 18,65 bis 47 bar und bei T_k von 441,9 bis 540,1 K erstreckt. Da die Kraftstoffe für die Kalibrierung an homogenen Mischungen ohne Zugabe von Trägergas

verdampft werden, ist es wichtig, die Verdampfertemperatur so zu wählen, dass sie für den jeweiligen Stoff und eingestellten Druck über der Siedetemperatur, also in Abbildung 3.1 rechts der Dampfdruckkurve liegt.

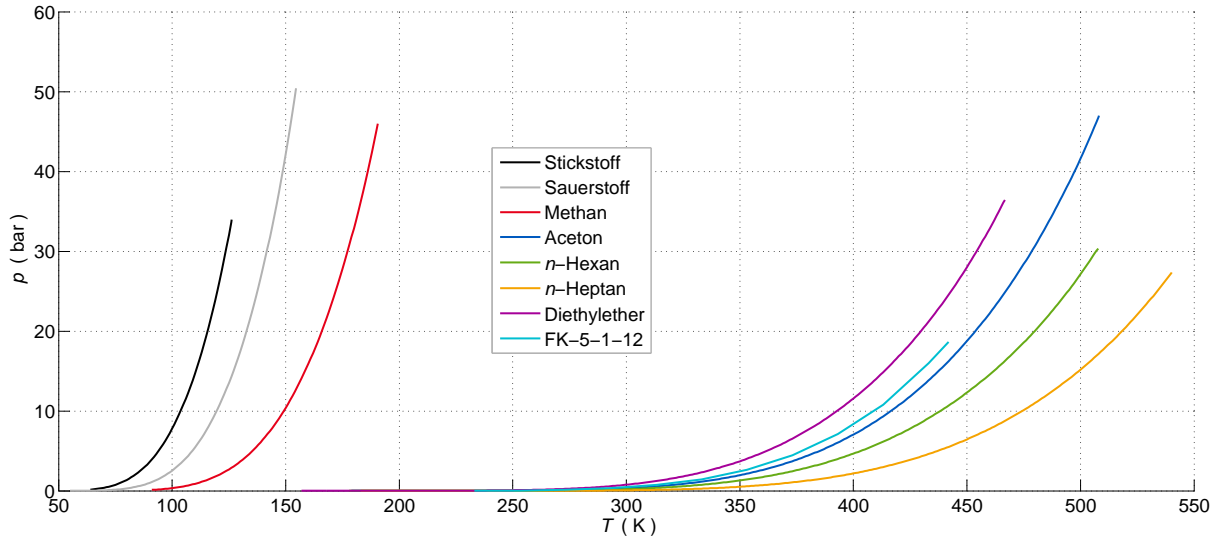


Abbildung 3.1: p,T -Diagramm der Dampfdruckkurven der verwendeten Reinstoffe

Es fällt besonders der große Temperatur-Abstand zwischen den Dampfdruckkurven von Stickstoff und Sauerstoff zu den Dampfdruckkurven der Flüssigkeitsstoffe auf. Nach der Klassifizierung von Konynenburg und Scott [42] (vgl. Abschnitt 2.1.2) ist von den Gemischen zwischen Stickstoff und n -Alkanen nur die Mischung mit Methan der *Klasse 1* zuzuordnen. Alle anderen haben keine durchgehenden kritischen Ortskurven, gehören also *Klasse 2* an und zeigen ein Verhalten des *Typs III* [19]. Dies liegt daran, dass sich die Dampfdruckkurven von n -Heptan und n -Hexan hinsichtlich der Temperatur nicht mit der von Stickstoff überschneiden. Das heißt die Tripelpunkttemperaturen der Kraftstoffe liegen über der kritischen Temperatur des Stickstoffs. Da dies für alle hier verwendeten Flüssigkeitsstoffe gilt, ist davon auszugehen, dass ihre Mischungen mit Stickstoff der *Klasse 2* zuzuordnen sind.

Die verwendeten Flüssigkeiten kommen in technischen Verbrennungssystemen in der Regel nicht als Kraftstoffe zum Einsatz. Dies gilt in ganz besonderer Weise für das Fluorketon FK-5-1-12, das unter anderem als Löschmittel verwendet wird. Dass er trotzdem in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, liegt an der Lage seines kritischen Punktes. Dieser liegt für einen Stoff, der bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt, bei besonders niedrigem Druck und niedriger Temperatur ($p_k = 18,65$ bar und $T_k = 441,9$ K). Für zukünftige Untersuchungen könnte von Interesse sein, dass er über einen weiten Wellenlängenbereich zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Außerdem liegt die Fluoreszenz-Emission im Bereich des sichtbaren Lichts [28], was die Detektion erleichtert.

In Tabelle 3.2 sind die Reinheit und die Bezugsquellen aller verwendeten Kraftstoffe angegeben.

Tabelle 3.2: Übersicht über die verwendeten Kraftstoffe

Stoff	Hersteller	Produkt	Reinheit
Aceton	Carl Roth	Rotisolv UV/IR-Grade	$\geq 99,9\%$
	Merck Millipore	Uvasol	$\geq 99,9\%$
<i>n</i> -Hexan	Carl Roth	Rotisolv UV/IR-Grade	$\geq 99\%$
<i>n</i> -Heptan	Carl Roth	zur Synthese	$\geq 99\%$
Diethylether	Carl Roth	zur Synthese	$> 99,5\%$
FK-5-1-12	3M	Novec 649	$> 99\%$

3.1.1 Dichte von flüssigem Aceton

Zur Berechnung des Absorptionsquerschnitts aus den gesammelten Messdaten wird in den Abschnitten 5.3 und 5.4 die Molekülanzahldichte von flüssigem Aceton bei verschiedenen Drücken und Temperaturen benötigt. Bei Annäherung an den kritischen Punkt können Flüssigkeiten nicht als inkompressibel angenommen werden, weshalb ein Literaturwert bei Umgebungstemperatur und -druck nicht ausreicht. Da sich Abweichungen des verwendeten Wertes von der tatsächlichen Dichte direkt auf den berechneten Absorptionsquerschnitt auswirken, werden sehr genaue Daten benötigt.

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, geben die kubischen Zustandsgleichungen die Dichten von Flüssigkeiten nur unzureichend wieder. Bei Aceton beträgt die mittlere Abweichung mit der PR-ZG berechneter Flüssigkeitsdichten laut Wang et al. [96] über 22 %. Die benötigten Werte für die Anzahldichte werden aus der REFPROP Datenbank [45] bezogen, die auf die technische Zustandsgleichung nach Lemmon und Span [46] zurückgreift und deren mittlere Abweichung in der Dichteberechnung unter einem Prozent liegt.

3.2 Phasengleichgewichte der Mischungen

Alle Daten für Phasengleichgewichte, für die in dieser Arbeit verwendeten Gemische stammen aus der persönlichen Kommunikation mit dem Lehrstuhl für Thermodynamik und Energietechnik (*ThEt*) unter Leitung von Professor Vrabec an der Universität Paderborn und sind nur zum Teil veröffentlicht.

Die Übergabe fand dabei in Form von Tabellen mit Konzentrationen auf Siede- und Taulinie in Abhängigkeit des Drucks bei konstanter Temperatur statt. Aus diesen Daten lassen sich direkt p,x -Diagramme der Siede- und Taulinien zeichnen. Zur Berechnung von Isobaren für T,x -Diagramme wurden für den gewünschten Druck den verfügbaren Isothermen die Konzentrationen auf Siede- und Taulinien entnommen und zwischen diesen interpoliert. Dies wurde auf Basis einer monotonen, stückweisen, kubischen Interpolation durchgeführt [24].

Da für die Phasengleichgewichte von Diethylether und FK-5-1-12 mit Stickstoff keine Literaturdaten vorliegen, sind Messungen am *ThEt* geplant. In den folgenden Abschnitten werden deshalb nur Daten für die Phasengleichgewichte von den anderen drei Kraftstoffen jeweils in Mischung mit Stickstoff bzw. mit Stickstoff und Sauerstoff besprochen.

3.2.1 Aceton mit Stickstoff und Sauerstoff

Abbildung 3.2 zeigt das p, T, x -Diagramm für das Phasengleichgewicht von Aceton mit Stickstoff. Es fällt besonders auf, dass der kritische Druck des Gemischs mit sinkender Temperatur und damit steigendem Stickstoffgehalt x_{N_2} stark ansteigt (Verhalten des *Typs* III). Im Folgenden wird beschrieben, wie die hier dargestellten Daten gewonnen wurden.

Für die Gemische von Aceton mit Stickstoff und Sauerstoff lagen zu Beginn des Projekts keine Literaturdaten für das Phasengleichgewicht vor. Deshalb wurden von Windmann et al. Messungen im Temperaturbereich 223–400 K [101] und sowohl Messungen als auch molekulardynamische Simulationen (MDS) im Temperaturbereich 400–480 K [102] durchgeführt. Für die MDS wurde ein Modell für das Aceton-Molekül verwendet, das aus vier Lennard-Jones-12-6-Potentialen (2.3) besteht und zusätzlich die elektrostatische Wechsel-

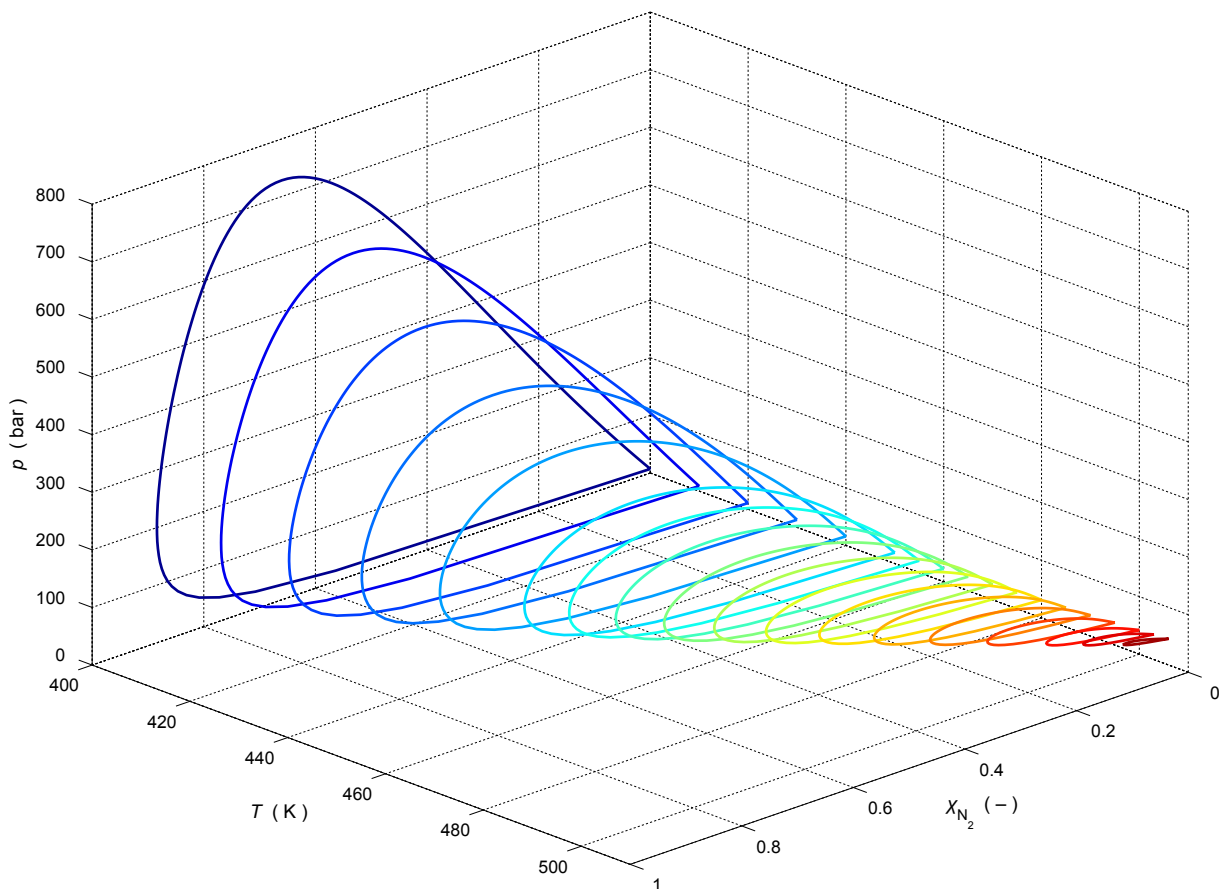


Abbildung 3.2: p, T, x -Diagramm des Phasengleichgewichts im Aceton-Stickstoff-System, isotherme Siede- und Taulinien

wirkung durch einen Dipol und einen Quadrupol beschreibt. Details zur MDS und den Experimenten sind der Arbeit von Windmann [103] zu entnehmen.

An die Gesamtheit der gewonnenen Daten wurden die Parameter der Huron-Vidal-Mischungsregel für die PR-ZG in Abhängigkeit der Temperatur angepasst [102]. Mithilfe dieser Zustandsgleichung wurden Isothermen im p,x -Raum berechnet.

Wie oben beschrieben wurden aus den 18 Isothermen in Abbildung 3.2 die Daten für isobare Phasengleichgewichte bei den Drücken 20, 40 und 60 bar interpoliert. Abbildung 3.3 zeigt das resultierende Phasendiagramm des Systems Aceton-Stickstoff in der Temperatur-Konzentrations-Darstellung (T,x -Diagramm). Auf der rechten Seite sind die Siedelinien im Detail gezeigt, da die Löslichkeit von Stickstoff in Aceton bei diesen Drücken so gering ausfallen, dass sie in der Übersichtsdarstellung schwer zu erkennen sind. Die kritische Temperatur für das Gemisch sinkt vom Wert der kritischen Temperatur von reinem Aceton (508,1 K bei 47 bar) bis zu einem Druck von 60 bar nur unwesentlich auf 506,9 K.

Das Phasengleichgewicht für das Dreistoffsystem Stickstoff/Sauerstoff/Aceton wurde durch das *ThEt* für Sauerstoffkonzentrationen bis 5 % untersucht. Die Ergebnisse wurden in einer persönlichen Kommunikation mit Prof. Vrabec übergeben. Es konnten nur vernachlässigbare Änderung gegenüber dem Zweistoffsystem Stickstoff/Aceton festgestellt werden. Es wird deshalb im Folgenden davon ausgegangen, dass Sauerstoffzugaben von bis zu 5 % das Phasengleichgewicht nicht beeinflussen.

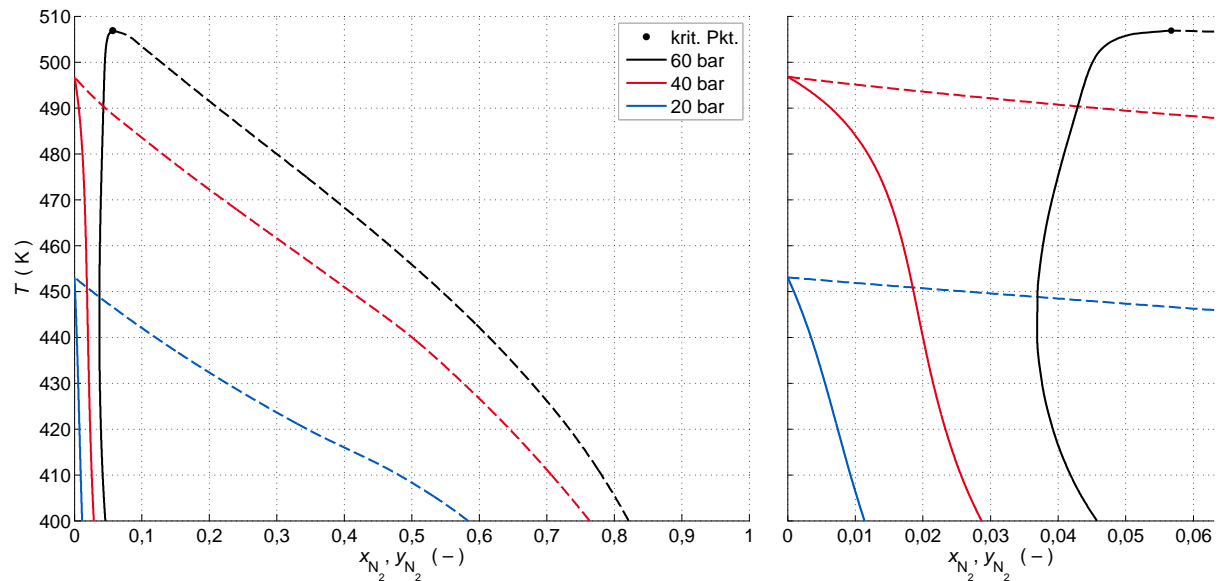


Abbildung 3.3: T,x -Diagramme des Phasengleichgewichts im Aceton-Stickstoff-System, isobare Siedelinien ($x,-$) und Taulinien ($y,-$), Übersicht (links) und Siedelinien im Detail (rechts)

3.2.2 n -Hexan und n -Heptan mit Stickstoff

An die experimentellen Daten aus der Literatur für Phasengleichgewichte von Stickstoff mit n -Hexan [19, 35, 66] und n -Heptan [4, 12, 23, 25, 44] hat Linnemann (*ThEt*) PR-

Zustandsgleichungen mit temperaturabhängigen α -Funktionen [51] angepasst. Die Ergebnisse sind in Anhang A zu finden.

3.3 Gasdichten der Gemische

Für die in Abschnitt 5.2.3 beschriebene Berechnung der Gasphasentemperatur in Abhängigkeit der Konzentration des Kraftstoffs x_F (engl. *fuel*), wird für alle Kraftstoffe eine Zustandsgleichung benötigt, die die Dichte und die Enthalpie der Gasphase beschreibt. Die Zustandsgleichung muss dabei mit geringem Rechenaufwand zu lösen sein. Da Berechnungen auf Basis der Huron-Vidal-Mischungsregel deutlich aufwendiger sind, wurde für die PR-ZG die quadratische Mischungsregel verwendet. Um eine geeignete Zustandsgleichung auszuwählen, wurde die Qualität der Berechnung der Gasdichten auf Basis der Virialgleichung und der PR-ZG verglichen.

3.3.1 Reinstoffparameter

Die PR-ZG benötigt für die Reinstoffe nur die kritischen Größen p_k , T_k und den azentrischen Faktor ω , die in Tabelle 3.1 aufgelistet sind. Für die Virialgleichung wird zusätzlich der Parameter a zur Beschreibung der Polarität benötigt. Das permanente Dipolmoment μ gibt dabei Auskunft über die Polarität des Stoffs.

Tabelle 3.3: Polarität der Kraftstoffe, permanentes Dipolmoment μ und Parameter a zur Beschreibung polarer Stoffe mit der Virialgleichung nach Tsonopoulos [93]

Stoff	μ (Debye)	a (–)
Stickstoff	0,00	0
Aceton	2,88	–0,0309
<i>n</i> -Hexan	0,07	0
<i>n</i> -Heptan	0,07	0
Diethylether	1,15	–0,0045
FK-5-1-12	0,36	0,0047

Der zweite und dritte Virialkoeffizient wird nach den in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 beschriebenen Verfahren für die Reinstoffe und deren Mischungen berechnet. Für Stickstoff und die unpolaren Alkane wurden die so berechneten Virialkoeffizienten mit den Virialkoeffizienten aus der REFPROP-Datenbank [45] im relevanten Temperaturbereich verglichen und entsprachen diesen geringen Abweichungen $\Delta B < 10 \text{ l/kmol}$ und $\Delta C < 60 (\text{l/kmol})^2$. Für die polaren Stoffe Diethylether, Aceton und FK-5-1-12 wird zusätzlich der Parameter a , der den Einfluss der Polarität in Gleichung (2.23) beschreibt, benötigt. Das permanente Dipolmoment des Stickstoffs und der *n*-Alkane ist so gering, dass ihre Polarität nicht be-

rücksichtigt werden muss. Für Aceton und Diethylether stammen die Literaturwerte von Tsonopoulos et al. [93, 94].

Da für das Fluorketon kein Literaturwert bekannt ist, wurde a an Daten für B aus der REFPROP-Datenbank [45] angepasst. Dabei wurde die Summe der Fehlerquadrate zwischen den berechneten Werten für B und denen aus der Datenbank minimiert. Zur Überprüfung dieser Methode wurde auf diese Weise auch ein Wert für a für Aceton berechnet. Dieser beträgt $-0,0314$ und liegt sehr nah an dem oben genannten Literaturwert. Der für das Fluorketon berechnete Wert von $a = 0,00465$ ist zwar positiv, was dem Konzept widerspricht, das a zu Grunde liegt. Die mit diesem Wert berechneten zweiten Virialkoeffizienten B entsprechen im relevanten Temperaturbereich jedoch sehr genau den Werten aus der Datenbank ($\Delta B \ll 10^{-1}/\text{kmol}$). Außerdem hat a bei der Mischung von polaren mit unpolaren Substanzen keinen Einfluss auf B_{12} , der die Wechselwirkung zwischen den Substanzen beschreibt.

3.3.2 Gemischparameter

Für die Beschreibung der binären Mischungen wird zusätzlich der binäre Interaktionsparameter k_{ij}^{PR} für die PR-ZG und k_{ij}^{V} für die Virialgleichung benötigt. Die Werte dieser Interaktionsparameter stehen in keinem festen funktionalen Zusammenhang.

Peng-Robinson-Zustandsgleichung

Die Interaktionsparameter der quadratischen Mischungsregel der PR-ZG für die Mischungen von n -Hexan, n -Heptan und Aceton mit Stickstoff wurden an die gleichen Daten angepasst wie die komplexeren Mischungsregeln in Abschnitt 3.2. Die Werte stammen für n -Hexan und n -Heptan von Linnemann (persönliche Kommunikation) und für Aceton von Windmann [102]. Die Werte sind mit einer Funktion gefittet worden, die eine lineare Temperaturabhängigkeit enthält. Die Werte für k_{ij}^{PR} sind in Tabelle 3.4 als Funktionen der Temperatur in Kelvin angegeben.

Die von Windmann [102] angegebene Funktion für k_{ij}^{PR} hat eine sehr stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Sie ist nur für den überprüften Temperaturbereich von 400 bis 480 K gültig und gibt auch in diesem Bereich das Phasengleichgewicht zwischen Ace-

Tabelle 3.4: Übersicht über binäre Interaktionsparameter der Virialgleichung k_{ij}^{V} und der PR-ZG mit quadratischer Mischungsregel k_{ij}^{PR}

Mischung: N ₂ +...	k_{ij}^{V} (–)	$k_{ij}^{\text{PR}}(T)$ (–)	$k_{ij}^{\text{PR}}(450 \text{ K})$ (–)
Aceton	0,1420	$1,2370 - 2,60 \cdot 10^{-3} T/\text{K}$	0,0670
n -Hexan	0,1167	$0,0945 + 3,12 \cdot 10^{-5} T/\text{K}$	0,1085
n -Heptan	0,1353	$0,2828 - 4,26 \cdot 10^{-4} T/\text{K}$	0,0911
Diethylether	(0,1300)	–	–

ton und Stickstoff nur unzureichend wieder [102]. Außerdem gibt sie bereits an der oberen Grenze ihres Gültigkeitsbereichs bei 480 K einen negativen Wert für k_{ij}^{PR} . Statt der temperaturabhängigen Interaktionsparameter werden deshalb die mit der Temperaturfunktion berechneten Interaktionsparameter bei 450 K verwendet. Diese Temperatur liegt in etwa in der Mitte der bei den Raman-Experimenten eingestellten Kammertemperaturen. Außerdem liegt diese Temperatur bei den drei genannten Kraftstoffen im Temperaturbereich, der durch Messwerte abgedeckt ist.

Virialgleichung

Meng et al. [54] geben den Wechselwirkungsparameter für die Berechnungsmethode für den zweiten Virialkoeffizienten für Stickstoff und Aceton mit $k_{ij}^{\text{V}} = 0,142$. Meng und Duan [53] nennen für die binären Mischungen von Stickstoff mit den Alkanen Methan, *n*-Hexan und *n*-Heptan Werte für k_{ij}^{V} von 0,0346, 0,1167 bzw. 0,1353.

Es konnten in der Literatur keine Interaktionsparameter für Mischungen von Diethylether und FK-5-1-12 mit Stickstoff gefunden werden. Deshalb wurden diese Werte nach den folgenden Kriterien abgeschätzt: Wird Stickstoff mit verschiedenen *n*-Alkanen gemischt, so lässt sich beobachten, dass der Wert des Interaktionsparameter mit der Größe des Moleküls zunimmt [53]. Zur Korrelation von Interaktionsparametern wird häufig das molare Volumen am kritischen Punkt v_k verwendet [6, 57]. Dass der Interaktionsparameter für Aceton höher ist als für *n*-Hexan und *n*-Heptan hat mit hoher Wahrscheinlichkeit etwas mit seinem großen Dipolmoment zu tun. Das Dipolmoment von Diethylether ist weniger als halb so hoch wie das von Aceton. Sein kritisches molares Volumen liegt näher an dem von Hexan als an dem von Aceton. Der Interaktionsparameter k_{ij}^{V} für die Mischung von Diethylether mit Stickstoff wird deshalb mit 0,13 angenommen. Berechnungen für Diethylether mit den Extremwerten $k_{ij}^{\text{V}} = 0,1$ und $k_{ij}^{\text{V}} = 0,15$ haben gezeigt, dass der maximale Unterschied in der berechneten Dichte bei den relevanten Bedingungen aus Druck, Temperatur und Konzentration maximal 0,6 % beträgt.

Bei FK-5-1-12 in Mischung gibt es nicht ausreichende Anhaltspunkte für eine Abschätzung von k_{ij}^{V} .

3.3.3 Vergleich der Dichteberechnung am Beispiel Aceton

Für die Anzahldichte von Mischungen aus Aceton und Stickstoff liegen MDS-Ergebnisse für einzelne thermodynamische Zustände aus einer persönlichen Kommunikation mit Windmann vor. Diese Daten werden verwendet, um die Qualität der Dichteberechnung der Virialgleichung und der PR-ZG zu vergleichen. Im relevanten Konzentrationsbereich bis $x_{\text{Ac}} = 0,4$ beträgt der mittlere Betrag der relativen Abweichung der PR-ZG 6,2 % und der Virialgleichung 0,1 %. Ein Vergleich der mit den beiden Zustandsgleichungen berechneten Anzahldichten für reinen Stickstoff mit Referenzdaten aus der REFPROP-Datenbank [45] zeigt, dass ein Großteil der Abweichungen der PR-ZG bereits durch die schlechtere Wiedergabe der Dichte von reinem Stickstoff entsteht. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Um die Ergebnisse in einem Diagramm darstellbar zu machen, sind alle Werte

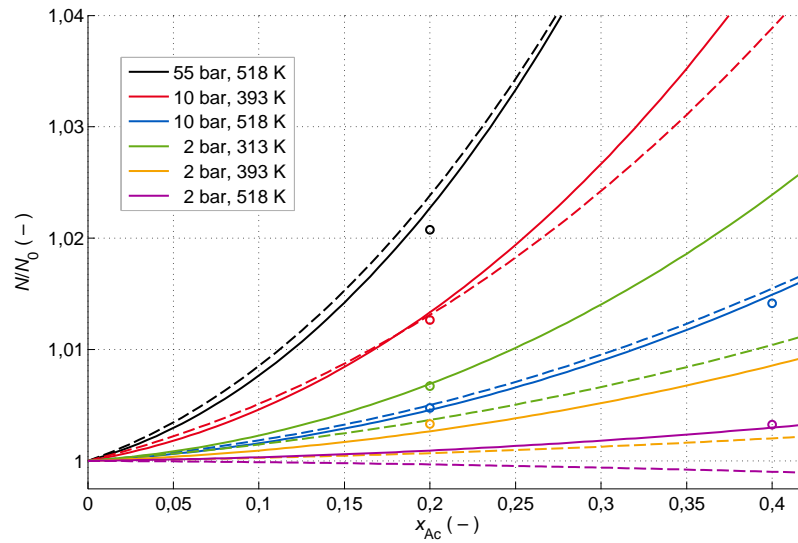


Abbildung 3.4: Ergebnisse verschiedener Methoden zur Berechnung der Anzahlldichte relativ zu der von reinem Stickstoff in Abhängigkeit der Acetonkonzentration, (o) MDS Windmann, (—) Virialgleichung, (---) PR-ZG

auf die Anzahlldichte von reinem Stickstoff N_0 bei den jeweiligen Bedingungen normiert. Außerdem sind die Ergebnisse dadurch von der Qualität der Berechnung der Anzahlldichte reinen Stickstoffs unabhängig.

Auch nach der Normierung, die die größte Fehlerquelle der PR-ZG aus der Betrachtung ausschließt, zeigt sich ein deutlicher Vorteil für die Virialgleichung, die den Anstieg der Anzahlldichte mit der Konzentration in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MDS wiedergibt. Auch die PR-ZG gibt den Anstieg der Anzahlldichte in guter Übereinstimmung wieder, zeigt jedoch sehr starke Abweichungen für alle Temperaturen bei 2 bar und bei 2 bar und 518 K sogar eine vollkommen falsche Tendenz. Zwar soll die Zustandsgleichung bei der Raman-Auswertung nur im Druckbereich zwischen 20 und 60 bar eingesetzt werden, jedoch spricht es gegen die Fähigkeit der PR-ZG zur Vorhersage der Dichte über einen größeren Temperatur und Druckbereich. Diese Fähigkeit zur Vorhersage ist jedoch wichtig, da für die anderen Stoffsysteme keine MDS-Ergebnisse vorliegen, an denen die Zustandsgleichungen überprüft werden könnten.

Da die Zustandsgleichung im weiteren Verlauf auch zur Berechnung von Enthalpien der Gasmischungen verwendet werden soll, könnte die mangelnde Genauigkeit der PR-ZG bei der Wiedergabe der absoluten Teilchenanzahldichte zu Abweichungen führen. Aus den genannten Gründen wird bei der Auswertung für Teilchenanzahldichten und Enthalpien der Gemische in der Gasphase die Virialgleichung verwendet.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau besteht aus der Anlage zur Bereitstellung der Messumgebung und der Lasermesstechnik. Die Anlage kann dabei zur Messung an Tropfen oder für photophysikalische Untersuchungen konfiguriert werden. Die Beschreibung der lasermesstechnischen Aufbauten ist wiederum nach der Methode gegliedert.

4.1 Prüfstand zur Untersuchung von Einzeltropfen

Die Untersuchungen an Einzeltropfen flüssigen Kraftstoffs in einer Gasumgebung bei hohem Druck und hoher Temperatur stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Der hierzu verwendete Versuchsstand ist in diesem Abschnitt beschrieben. Weitere Details und eine Charakterisierung des Tropfenerzeugungsprozesses sind in den Arbeiten von Weckenmann et al. [98, 99] und Oldenhof et al. [58] zu finden.

4.1.1 Druckkammer

Um die notwendigen Umgebungsbedingungen bereitzustellen, wird eine Druckkammer (siehe Abbildung 4.1) verwendet, die nach Plänen des ITLR Stuttgart aus warmfestem 1.4571-Edelstahl hergestellt wurde. In ihrem Zentrum befindet sich ein zylindrisches Volumen, das den Versuchsraum bildet. Dieser Versuchsraum hat eine Höhe von 85,5 mm und über einen Großteil der Höhe einen Durchmesser von 48 mm. Sein Volumen beträgt etwa 160 cm³. Er ist über vier Quarzglasfenster, die im 90°-Winkel zueinander über den Umfang der Kammer verteilt sind, optisch zugänglich. Zwei dieser Fenster dienen der Ein beziehungsweise Auskopplung von Laserstrahlen und liegen deshalb einander gegenüber. Sie bieten 8 mm optisch frei zugänglicher Breite. Die beiden anderen Fenster sind zur Detektion der Messsignale vorgesehen. Ihre optisch frei zugängliche Breite beträgt zu diesem Zweck 15 mm.

Die Druckkammer ist ausgelegt für Drücke bis 60 bar und Temperaturen bis 280 °C (553 K). Zum Erreichen dieser Temperatur wird die Druckkammer mit sechs elektrischen Patronen geheizt, von denen vier vertikal orientiert über den Umfang verteilt und zwei horizontal im Boden eingebaut sind. Die Temperatur im Versuchsraum wird durch drei übereinander angeordnete, radial eingeführte Thermolemente des Typs T

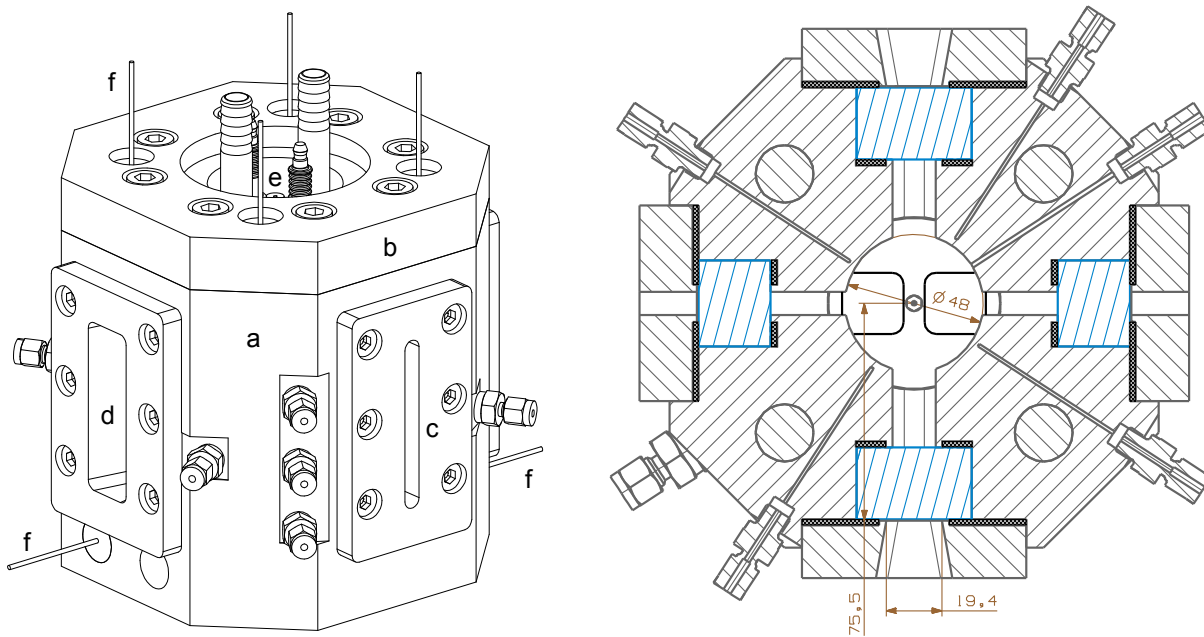


Abbildung 4.1: Technische Zeichnung der Druckkammer (links), a – Gehäuse, b – Deckel, c – Laserfenster, d – Beobachtungsfenster, e – Tropfengenerator f – Heizpatrone; horizontaler Schnitt durch die Druckkammer mit Blick nach oben auf den Tropfengenerator (rechts)

gemessen. Diese wurden mithilfe eines Thermoölbads und eines kalibrierten Pt100-Widerstandsthermometers kalibriert. Die Messgenauigkeit beträgt etwa 0,2 K.

Der Druck wird am Ausgang der Druckkammer mit einem Hochtemperatur-Drucktransmitter der Serie 35 X HTC von Keller gemessen, der auf einen Absolutdruckbereich von 0 bis 60 bar kalibriert ist. Der Hersteller gibt die Messgenauigkeit mit 0,05 % des Messbereichs an, was absolut 30 mbar entspricht. Am Boden der Kammer befindet sich ein Anschluss für die Zu- oder Abführung der Prozessfluide.

4.1.2 Tropfengenerator

Der Tropfengenerator wird zwischen der Druckkammer und ihrem Deckel eingespannt. Er besteht, wie auf der linken Seite von Abbildung 4.2 dargestellt, aus fünf unterschiedlichen Komponenten. Der Grundkörper ist hohl ausgeführt, um ihn mithilfe eines Thermoöls zu temperieren. Seine Temperatur kann so getrennt vom Rest der Druckkammer geregelt werden. Hierzu pumpt ein Thermostat Thermoöl über Metallschläuche durch den Grundkörper des Tropfengenerators. Zusätzlich ist der Tropfengenerator durch eine Platte aus TECASINT gegenüber dem Messvolumen und durch einen Keramikring gegenüber der Druckkammer thermisch isoliert. Da das verwendete Thermoöl für maximal 240 °C (513 K) ausgelegt ist, kann wegen Wärmeverlusten in der Zuleitung im Tropfengenerator maximal eine Temperatur von 508 K erreicht werden. Die Temperatur des Tropfengenerators wird mittels eines Pt100-Widerstandsthermometers gemessen, das von oben axial 12 mm tief in den 19,5 mm hohen Grundkörper eingeführt wird.

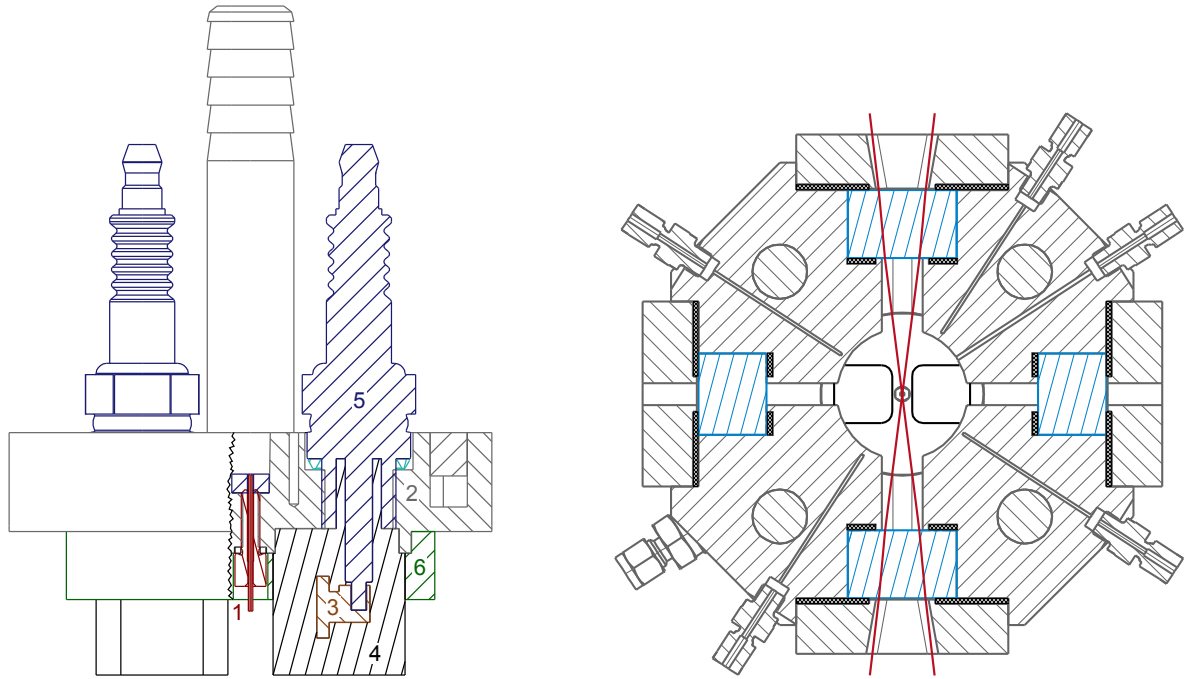


Abbildung 4.2: Technische Zeichnung des Tropfengenerators (links), 1 – Kapillare, 2 – Grundkörper, 3 – Kupferelektrode, 4 – Epoxydharzisolierung, 5 – Hochspannungsdurchführung, 6 – Isolationsplatte; horizontaler Schnitt durch Druckkammer mit Blick nach oben auf den Tropfengenerator und den Verlauf der Lichtschranken-Laserstrahlen (rechts)

Durch die Mitte des Grundkörpers verläuft die Kraftstoffleitung zur Kapillare, die auf der Unterseite des Tropfengenerators mittig eingeschraubt ist. Die Kapillare hat an der Spitze einen Außendurchmesser von $700\ \mu\text{m}$ und einen Innendurchmesser von $200\ \mu\text{m}$. Spiegelsymmetrisch um die Kapillare sind zwei Kupferelektroden angeordnet, die von oben mit Hochspannung versorgt werden. Die beiden Elektroden sind in Hochtemperatur-Epoxidharz eingegossen, um elektrostatische Entladungen über die benachbarten geerdeten Bauteile zu verhindern. Die beiden Elektroden werden auf das gleiche Potenzial gelegt. Durch das kurzzeitige Anlegen einer Hochspannung kann die Tropfenablösung herbeigeführt werden. Dies funktioniert jedoch nur bei polaren Flüssigkeiten mit einem deutlich ausgeprägten Dipolmoment (z. B. Aceton, Diethylether). Unpolare Flüssigkeiten wie n -Alkane (z. B. n -Hexan und n -Heptan) können durch das elektrische Feld nicht merklich beeinflusst werden. Die Dipolmomente der verwendeten Kraftstoffe sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Die Hochspannung von bis zu $15\ \text{kV}$ wird von einem Netzteil bereitgestellt, das vor Beginn des Tropfenablösevorgangs einen Kondensator auflädt. Sobald das Signal zur Tropfenablösung gegeben wird, wird über Relais die Verbindung zwischen dem Netzteil und dem Kondensator getrennt und die Hochspannung auf die Tropfengeneratorelektroden aufgeschaltet. Alle Lade- und Entladevorgänge folgen dabei den Gleichungen 4.1 beziehungsweise 4.2, in denen $U(t)$ der momentanen Spannung im betrachteten System, U_{max} der Start- beziehungsweise Zielspannung und τ der Zeitkonstanten entsprechen.

$$U(t) = U_{\text{max}} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.1)$$

$$U(t) = U_{\max} e^{-t/\tau} \quad (4.2)$$

Der Kondensator mit einer Gesamtkapazität von 300 pF besteht aus drei parallel geschalteten 100-pF-Kondensatoren, die über einen Widerstand von 100 M Ω geladen werden. Die Zeitkonstante errechnet sich damit nach Gleichung 4.3 zu 30 ms. Dabei ist R der ohmsche Widerstand und C die Kondensatorkapazität. Alle Induktivitäten und die Widerstände und Kapazitäten der Zuleitungen werden für diese Abschätzung vernachlässigt.

$$\tau = RC \quad (4.3)$$

Nach zehn Zeitkonstanten (300 ms) hat der Kondensator 99,995 % seiner Zielspannung erreicht und wird als vollständig geladen betrachtet. Sobald der Tropfen abgelöst werden soll, wird die Hochspannung auf die Elektroden am Tropfengenerator aufgeschaltet.

Abbildung 4.3 zeigt den Spannungsverlauf eines typischen Hochspannungspulses an den Zündkerzensteckern bei einer Netzteilspannung von 4 kV und einer eingestellten Pulsdauer von 10 ms. Es wird dabei nicht die Spannung erreicht, mit der das Netzteil den Kondensator aufgeladen hat. Die Kapazität des Kondensators ist so ausgelegt, dass sie in etwa der Kapazität der Einheit aus Elektroden und Tropfengeneratorkopf entspricht, um die im System gespeicherte elektrische Energie und damit das Gefährdungspotenzial zu minimieren. Dadurch findet eine Aufteilung der Spannung etwa zu gleichen Teilen zwischen Kondensator und Elektroden statt.

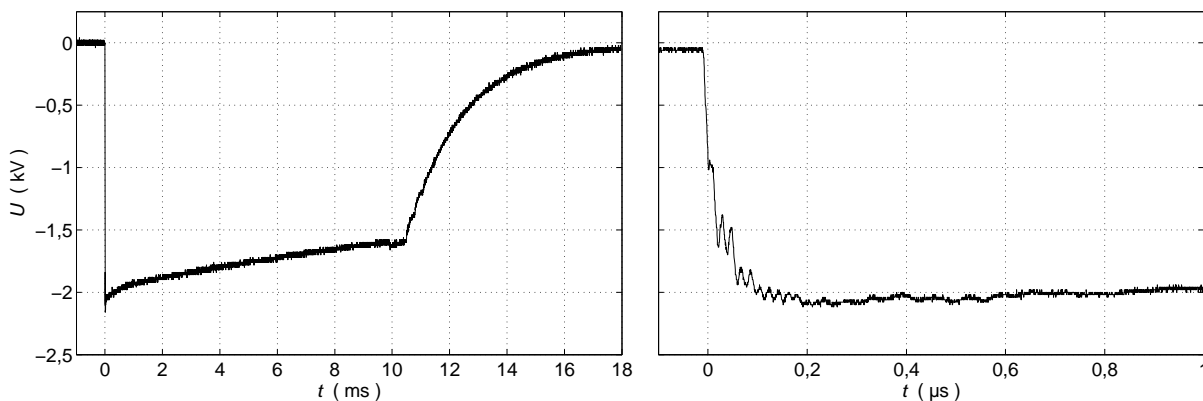


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf eines Hochspannungspulses bei einer Ladespannung von 4 kV und einer eingestellten Pulsdauer von 10 ms; gesamter Puls (links); Einschaltvorgang (rechts)

Während die Hochspannung an den Tropfengeneratorelektroden anliegt, entlädt sich das System über zwei 1-G Ω -Widerstände, was einer Zeitkonstanten von 300 ms entspricht. Dabei ist zu beachten, dass sich die Kapazitäten des Kondensators und der Elektroden addieren. Dieser Prozess dauert an, bis der Hochspannungspuls nach 1–20 ms beendet wird, indem die Elektroden über vier parallel geschaltete 25-M Ω -Widerstände geerdet werden. Da gleichzeitig die Verbindung zum Kondensator getrennt wird, ist für den Entladungsvorgang nur die Kapazität der Elektroden zu beachten. Für die Entladung ergibt sich so eine Zeitkonstante von 1,875 ms. Wird der bis zu 20 ms dauernde Hochspannungspuls zur Ladezeit des Kondensators hinzugerechnet, so ist der gesamte Zyklus mit unter 330 ms

kurz genug, um Tropfenraten von bis zu 3 Hz zu ermöglichen. Diese Frequenz darf bei den Experimenten nicht überschritten werden.

Bei den Tropfenexperimenten wird die Druckkammer immer durchströmt betrieben. Das heißt, der Kammer wird ein kontinuierlicher Gasstrom zugeführt und der Druck über ein Prozessregelventil am Ausgang der Druckkammer geregelt. Auf Höhe des Tropfengenerators befindet sich ein Gasanschluss, dessen Kanal radial nach innen verläuft und sich in ein ringförmiges Plenum öffnet. Von diesem Plenum aus strömt das Gas in einem Ringspalt axial nach unten in den Versuchsraum. Da der Ringspalt zwischen Druckkammerwand und der Isolationsplatte verläuft, ist der radiale Abstand zwischen Gaseinströmung und Tropfen so groß wie möglich. Durch diese Gasführung soll die Beeinflussung der Tropfenerzeugung an der Kapillare durch die Gasströmung minimiert werden.

4.1.3 Versorgungseinrichtung

Eine Übersicht über die Versorgungseinrichtung der Anlage gibt Abbildung 4.4. Die Druckkammer kann mit Gasgemischen für die Tropfenatmosphäre und einer Flüssigkeit für die Tropfenerzeugung versorgt werden.

Gasversorgung

Die Tropfenatmosphäre besteht in der Regel aus Stickstoff und kann für Messungen der Phosphoreszenz von Aceton mit bis zu 5 % Sauerstoff angereichert werden. Um sicherzustellen, dass unter keinen Umständen reiner Sauerstoff mit Aceton unter hoher Temperatur und hohem Druck zusammengebracht wird, was eine Explosion der Anlage bewirken

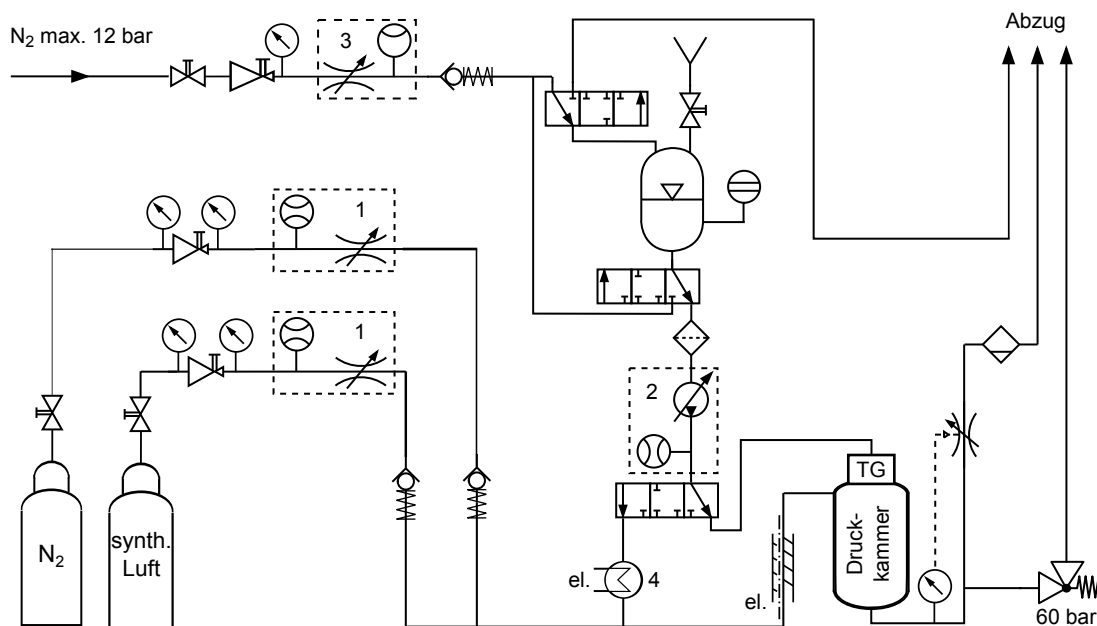


Abbildung 4.4: Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema des Prüfstands, 1 - Massendurchflussregler, 2 - massendurchflussgeregelte Pumpe, 3 - Rotameter, 4 - Direktverdampfer

könnte, wird für die Sauerstoffbeimischung synthetische Luft verwendet. Diese besteht zu 79,1 % aus Stickstoff und 20,9 % aus Sauerstoff. Die Mischgenauigkeit beträgt $\pm 0,2$ % absolut. Daraus ergibt sich eine relative Unsicherheit für die Sauerstoffkonzentration von etwa ± 1 % des Sollwertes. Stickstoff und synthetische Luft werden jeweils über einen Massendurchflussregler (Bronkhorst, EL-Flow) dosiert und unmittelbar dahinter zusammengeführt, sodass genug Mischstrecke bis zur Druckkammer zur Verfügung steht. Die Regelgenauigkeit der Massedurchflussregler beträgt laut Hersteller 0,6 % bei Vollausschlag und 1 % bei einem Sollwert von 20 % des Vollausschlags.

Der Prüfstand wird durch Programme, die in dem grafischen Programmiersystem LabVIEW (National Instruments) verfasst sind, überwacht und geregelt. Die Berechnung der benötigten Durchflussraten des Stickstoffs und der synthetischen Luft für das Erreichen einer bestimmten Sauerstoffkonzentration übernimmt ebenfalls die LabVIEW-basierte Prüfstandssteuerung. Zwei Rückschlagventile gewährleisten, dass kein Kraftstoff in den Gastrakt gelangen kann, da die Dichtungen in diesem nicht gegenüber allen verwendeten Kraftstoffen beständig sind. Das Gas wird auf dem Weg zur Kammer durch einen Heizschlauch auf bis zu 350 °C vorgeheizt, um sicherzustellen, dass seine Temperatur am Eintritt in etwa der Kammertemperatur entspricht. Hierzu wird die Temperatur in der Zuleitung im Gasstrom 30 mm stromaufwärts des Eintritts in die Druckkammerwand mit einem Typ-T-Thermoelement gemessen.

Kraftstoffversorgung

Die Tropfenflüssigkeit wird in einem neun Liter fassenden Edelstahltank bereitgehalten, der für Drücke bis 5 bar Überdruck gegenüber Umgebung ausgelegt ist. In den Tank kann wahlweise von oben oder von unten Stickstoff eingebracht werden. Mit der Stickstoffzufuhr von oben wird sichergestellt, dass immer ein konstanter Druck auf der Flüssigkeit liegt, um sie zur Zweikolbenpumpe (Wagner, WaDose) zu fördern, da diese nicht saugend arbeiten kann.

Stickstoff kann dem Tank auch von unten zugeführt werden, was der Spülung des Kraftstoffs mit Stickstoff dient. Details zu diesem Verfahren und die Gründe für seine Notwendigkeit sind in Abschnitt 6.4 angegeben. Überschüssiges Gas kann mithilfe eines weiteren Anschlusses an der Oberseite des Tanks in Richtung des Abzugs abgelassen werden.

4.2 Prüfstand für Voruntersuchungen

Der Prüfstand für die Voruntersuchungen zur Photophysik entspricht in den meisten Teilen dem oben beschriebenen Prüfstand zur Tropfenuntersuchung. Deshalb sind in diesem Abschnitt nur die Unterschiede zwischen den beiden Systemen beschrieben.

4.2.1 Druckkammer

Die hier verwendete Druckkammer unterscheidet sich vor allem hinsichtlich des Deckels gegenüber dem Aufbau mit Tropfengenerator. Es wird ein Deckel verwendet, der das Volumen ausfüllt, das sonst der Tropfengenerator einnimmt. Der Deckel besitzt einen Anschluss für Fluide, der vertikal in die Druckkammer führt und eine Bohrung für die Aufnahme eines Thermoelements.

Für einige Messungen kommt ein Spezialfenster zur Lasereinkopplung zum Einsatz. Dieses besitzt einen Steg, der bis kurz vor die Mitte des Messvolumens vordringt. So wird der Laserstrahl bis in den durch die Beobachtungsfenster einsehbaren Bereich geleitet, ohne dass er auf dem Weg absorbiert werden kann. Dies ist besonders wichtig, wenn die Fluoreszenz von flüssigem Aceton untersucht wird, da dieses bei den verwendeten Wellenlängen so stark absorbiert, dass kein Licht bis in das Messvolumen vordringen könnte.

4.2.2 Versorgungseinrichtung

Abbildung 4.4 zeigt zwar die Konfiguration für die Tropfenexperimente, jedoch sind alle wesentlichen Elemente der Versorgung für die Voruntersuchungen enthalten. Soll der flüssige Kraftstoff aus dem Tank nicht direkt zum Tropfengenerator, sondern zum Verdampfer gefördert werden, so muss nur das entsprechende Ventil umgeschaltet werden.

Gasförmige Mischungen

Für die Messung von gasförmigen Mischungen aus Umgebungsgas und Kraftstoff wird der flüssige Kraftstoff einem Direktverdampfer ohne Trägergas (aDrop, DV4 *Sonderanfertigung*) zugeführt. Dieser ist für die Verdampfung von bis zu 2 kg/min Aceton bei maximal 60 bar ausgelegt. Beim Verdampfungsprozess ist darauf zu achten, dass die Verdampfertemperatur mindestens 5 % oberhalb des Siedepunktes des Kraftstoffs für den eingestellten Druck liegt. Anschließend wird der Kraftstoffdampf mit dem Umgebungsgas gemischt und im Heizschlauch auf dem Weg zur Kammer elektrisch temperiert. Es gilt zu beachten, dass an Betriebspunkten, bei denen die Temperatur im Messvolumen zu nah an der Taupunkttemperatur für die vorliegende Kraftstoffkonzentration liegt, Kondensation (beispielsweise an den Fensterscheiben) auftreten kann. Dies würde zu einer Ungewissheit hinsichtlich der tatsächlichen Kraftstoffkonzentration im Messvolumen führen und ist deshalb zu vermeiden.

Flüssiger Kraftstoff

Um photophysikalische Untersuchungen und Kalibrationen an reinem flüssigen Kraftstoff durchzuführen, wird der Kraftstoff unter Umgehung des Verdampfers direkt zur Druckkammer gefördert und von unten eingebracht. Der Flüssigkeitsausgang befindet sich in dieser Konfiguration am Deckel, um die vollständige Flutung der Druckkammer zu ermöglichen, indem Gasblasen die Druckkammer nach oben verlassen können. Zusätzlich

wird hierzu die Druckkammer mit reinem Kraftstoff unter hohem Druck gespült, da sich das Gas so deutlich stärker im Kraftstoff löst und besser herausgespült werden kann. Wenn dieser Prozess abgeschlossen ist, wird das Ventil am Ausgang auf eine feste Öffnung eingestellt und die Pumpe so betrieben, dass sie den Druck nachregelt. Dies ist notwendig, da die eigentliche Druckregelung der Anlage aufgrund der kaum vorhandenen Kompressibilität des flüssigen Kraftstoffs zu unempfindlich arbeitet, um den Druck erfolgreich regeln zu können.

4.3 Messtechnik

Während die Raman-Spektroskopie mit dem Ziel der Charakterisierung der Gasphase im Nachlauf des Tropfens eingesetzt wird, zielen die fluoreszenz-/phosphoreszenzbasierten Methoden auf die Untersuchung der Tropfen selbst (Temperaturmessung) bzw. der Abgrenzung des Tropfens von der Gasphase ab.

Die Raman-Spektroskopie wird sowohl zur Aufnahme von Raman-Spektren als auch als bildgebende Messtechnik angewendet. Die dabei verwendeten Messaufbauten unterscheiden sich stark. Deshalb werden diese nachfolgend getrennt behandelt.

Alle Energiemesswerte in dieser Arbeit basieren auf Messungen mit pyroelektrischen Energiemessköpfen (Coherent).

4.3.1 Spektral aufgelöste Raman-Messungen

Um geeignete Filter auswählen und potenzielles Übersprechen zwischen den Kanälen der zu messenden Spezies abschätzen zu können, ist die Kenntnis der jeweiligen Raman-Spektren vonnöten. Aus der Literatur sind sowohl von Aceton [9, 97] als auch von Stickstoff [47, 52] Raman-Spektren bekannt. Die Tropfenuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit finden in einem großen Druck- und Temperaturbereich statt, für den es die üblichen Annahmen für Linearität der Signale gegenüber Teilchenanzahldichte und Konzentration zu überprüfen galt. Deshalb wurden die Raman-Spektren von Aceton in Mischung mit Stickstoff und von reinem, flüssigen Aceton bei unterschiedlichen Bedingungen vermessen. Auf Grundlage dieser Daten wurden die Filter für die bildgebenden Messungen an Acetontropfen ausgewählt. Da sich diese Filter auch für die weiteren verwendeten Kraftstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis als geeignet erwiesen, wurden deren Spektren nicht eigens vermessen, sondern auf Literaturdaten zurückgegriffen. Für FK-5-1-12 sind dem Autor keine Raman-Spektren aus der Literatur bekannt. Die Auswahl der Filter wurde hier an selbst gemessenen Spektren von reinem, flüssigen FK-5-1-12 durchgeführt.

Aceton und Stickstoff

Der Versuchsaufbau für die Messung der Raman-Spektren von Mischungen aus Aceton und Stickstoff ist in Abbildung 4.5 links dargestellt. Die Anregung der Raman-Streuung wird mithilfe eines Nd:YAG-Langpuls lasers mit variabler Pulsdauer verwendet (Quantel,

Sonderanfertigung). Zunächst wird der Laser auf eine Wellenlänge von 532 nm frequenzverdoppelt. Der Laser wird mit einer Wiederholrate von 5 Hz betrieben. Der Laserstrahl mit einem Durchmesser von etwa 15 mm wird mittels einer sphärischen, plankonvexen Linse (SL) mit einer Brennweite von 400 mm in das Messvolumen fokussiert.

Für die Messung der Raman-Spektren sollte eine möglichst große Energie pro Laserpuls eingekoppelt werden, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu maximieren. Da die Ein- und Auskopplung zum Messvolumen durch Quarzglasscheiben erfolgt, darf das resultierende Intensitätsmaximum an den Scheiben nicht deren Zerstörschwelle überschreiten. Aufgrund zu hoher Intensitäten durch die Fokussierung des Strahls kann es außerdem zu laserinduzierten Durchbrüchen im Messvolumen kommen. Diese gilt es zu vermeiden, weil sie zu Lichtblitzen führen, die die Raman-Signale überstrahlen und die Messung unbrauchbar machen. Mit der variablen Pulslänge bietet der verwendete Laser eine Möglichkeit zur Verringerung der Intensität der Laserstrahlung. Da die Effizienz der Frequenzverdopplung mit steigender Pulslänge sinkt, gilt es einen Kompromiss zwischen maximaler Pulsenergie und minimaler Intensität zu finden. Der in Abbildung 4.5 rechts dargestellte zeitliche Laserpulsverlauf mit einer Gesamtlänge von $2,7 \mu\text{s}$ (Halbwertsbreite) und einer Gesamtenergie von 750 mJ erwies sich als sinnvoller Kompromiss.

Mit einem Durchmesser der Strahltaile von etwa $100 \mu\text{m}$ (bei $1/e^2$) ergibt sich mit dem zeitlichen Pulsverlauf aus Abbildung 4.5 eine maximale Leistungsdichte von ca. $17 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Je nach Betriebspunkt kann es mit dieser Leistungsdichte zu laserinduzierten Durchbrüchen im Messvolumen kommen. In diesem Fall wird die Energie der Laserpulse durch Dejustage des Kristalls zur Frequenzverdopplung verringert, bis keine Durchbrüche mehr zu beobachten sind.

Das Messsignal wird im 90° -Winkel zur Laserstrahlrichtung mithilfe eines Spektrometers detektiert. Es wird dazu mit einer achromatischen Linse (A_1 , $f = 200 \text{ mm}$, $D = 50,8 \text{ mm}$) gesammelt und von einer zweiten achromatischen Linse (A_2 , $f = 360 \text{ mm}$, $D = 80 \text{ mm}$) über ein Periskop (P) auf den Spektrometer-Eintrittsspalt abgebildet. Das Periskop besteht aus zwei Aluminiumspiegeln und gleicht den Höhenversatz zwischen Messvolumen und Spektrometer aus. Außerdem dreht es durch seine Anordnung das entstehende Bild

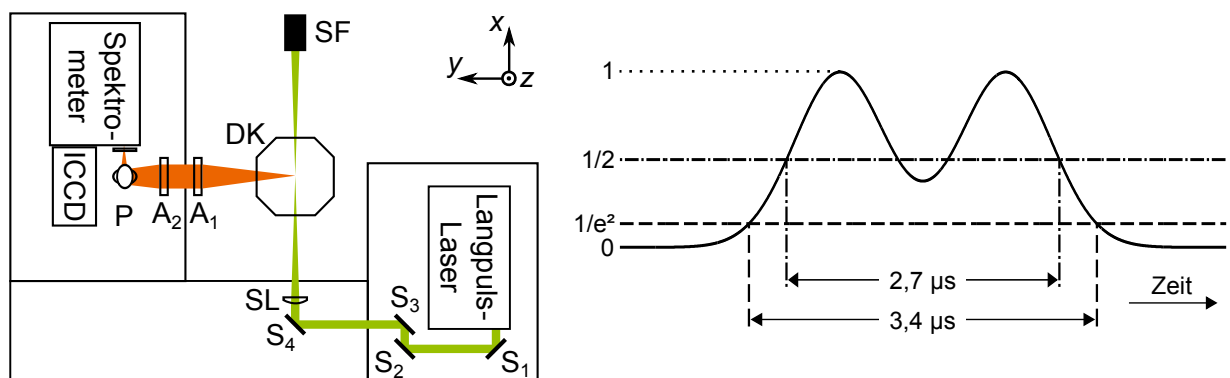


Abbildung 4.5: Aufbau für die Messung der Raman-Spektren von Aceton und Stickstoff, achromatische Linsen A_i , Druckkammer DK, Periskop P, Spiegel S_i , Strahlfalle SF, sphärische Linse SL (links); Skizze des zeitlichen Laserpuls-Profiles des LangpulsLasers (rechts)

gegenüber der Orientierung im Messvolumen. Dies ist notwendig, da die Laserstrahltaile horizontal verläuft und der Eintrittsspalt vertikal orientiert ist.

Das Spektrometer besteht aus einem Spektroskop (Jobin Yvon, Triax 320) mit einer Brennweite von 320 mm, einem Spektrometergitter mit $300 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ und einer ICCD-Kamera (Princeton Instruments, PI-MAX) mit einer Auflösung von 1340×1300 Pixeln mit einer Kantenlänge von je 20 μm . Vor dem Eintrittsspalt des Spektrometers befindet sich ein Orangeglas-Filter (Schott, OG550), der als Langpassfilter mit einer Trennwellenlänge von 550 nm die wesentlich stärkere Rayleigh-Streuung und Streulicht um die Größenordnung 10^{-5} unterdrückt. Hierdurch ist das Rayleigh-Signal weiterhin im Spektrum sichtbar, ohne das Raman-Signal zu überstrahlen.

Mit der verwendeten Kombination aus Spektrometer, Gitter und Kamera werden 250 nm des Raman-Spektrums in einem Bild dargestellt. Da die Raman-Banden, deren Signalverhältnis betrachtet wird, weniger als 30 nm voneinander entfernt sind, sind keine signifikanten Abweichungen in der Sensitivität zu erwarten. Deshalb wurde auf eine radiometrische Kalibrierung des Spektrometers verzichtet. Die Belichtungszeit der Kamera beträgt 5 μs und ist um den Laserpuls zentriert.

FK-5-1-12

Da die oben beschriebene Messeinrichtung für die Messung der Raman-Spektren zum Zeitpunkt der Beschaffung von FK-5-1-12 nicht mehr zur Verfügung stand, wird ein vereinfachter Aufbau verwendet, um Daten für die Filterauswahl zu gewinnen. Zur Anregung wird ein Nd:YAG-Kurzpulslaser (Innolas, SpitLight PIV 600-10) mit einer Wellenlänge von 532 nm eingesetzt, der in Abschnitt 4.3.2 genauer beschrieben wird. Der Aufbau zur Anregung unterscheidet sich jedoch in der Laserstrahlformung.

Für die spektral aufgelösten Messungen wird der Laserstrahl direkt mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet. Er wird in eine Quarzglas-Küvette der Größe 20 mm \times 9,5 mm \times 45 mm (Länge \times Breite \times Höhe) eingekoppelt. Diese ist mit flüssigem FK-5-1-12 befüllt und gegen übermäßige Verdampfung mit einem Deckel verschlossen.

Das Raman-Signal wird mithilfe eines fasergekoppelten Spektrometers (StellarNet, BLACK-Comet C-50) im 90°-Winkel zur Laserstrahlrichtung detektiert. Vor der Faseroptik befindet sich ein Langpassfilter (BLP01-532R, Semrock) mit einer Kantenwellenlänge von 542 nm. Das Spektrometer wird mithilfe einer Ulbrichtkugel (Gigahertz-Optik, UMBB-300, 100-W-Halogenlampe) radiometrisch kalibriert. Das heißt, die vom Hersteller vermessene, spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle wird verwendet, um die gemessenen Intensitäten des Spektrometers über den Wellenlängenbereich anzugleichen.

4.3.2 Bildgebende Raman-Spektroskopie

Der Aufbau zur Anregung der Raman-Streuung für die bildgebenden, zweidimensionalen Konzentrationsmessungen ist für alle Kraftstoffe gleich. Der Aufbau zur Signaldetektion der kohlenwasserstoffbasierten Kraftstoffe unterscheidet sich von dem Aufbau zur Detektion von FK-5-1-12 hinsichtlich der Filterauswahl und der Objektiv- und Kameraanordnung.

Die verwendeten Kraftstoffe, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten (Aceton, *n*-Hexan, *n*-Heptan, Diethylether), werden im folgenden zusammenfassend als Kohlenwasserstoffe bezeichnet, um sie von dem Fluorketon FK-5-1-12 zu unterscheiden, das keinen Wasserstoff enthält. Damit wird der Begriff Kohlenwasserstoff im Rahmen dieser Arbeit weiter gefasst als üblich, da er sonst Verbindungen vorbehalten ist, die ausschließlich Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten [55, S. 525] und nicht auch Sauerstoff wie Aceton und Diethylether.

Anregung

Der messtechnische Aufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Als Strahlquelle wird ein Nd:YAG-Laser (Innolas, SpitLight PIV 600-10) verwendet, der zwei unabhängige Laserkavitäten besitzt, deren Strahlen vor der Frequenzverdopplung überlagert werden. So erhalten die beiden Laserstrahlen dieselbe Polarisation bei 532 nm (vertikal im Raum, entlang der *z*-Achse). Die beiden Laserpulse haben einen zeitlichen Abstand von 2 μ s und eine Energie von je 300 mJ. Durch die zeitliche Trennung lässt sich die maximale Leistungsdichte im Messvolumen halbieren, die für die Erzeugung laserinduzierter Durchbrüche ausschlaggebend ist. Der Tropfen fällt innerhalb von 2 μ s typischerweise etwa 1 μ m weit. Dies liegt, wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt, deutlich unter der räumlichen Auflösung des Detektionssystems.

Eine Besonderheit dieses Lasers ist es, dass seine Blitzlampen nicht, wie bei blitzlampengepumpten Nd:YAG-Lasern üblich, mit einer festen Frequenz betrieben werden müssen, sondern frei getriggert werden können. Dies ist für die Messung an Einzeltropfen unabdingbar, da die Tropfenablösung bei hoher Temperatur nicht reproduzierbar genug ist, um sie einer vorgegebenen Frequenz anzupassen. Der Laser benötigt jedoch eine Totzeit von 0,33 s zwischen zwei Schüssen aus derselben Kavität, wodurch seine maximale Wiederholrate auf 3 Hz begrenzt ist.

Unmittelbar hinter dem Ausgang des Lasers ist eine Verzögerungsplatte ($\lambda/2$) aufgebaut, die eine Rotation des Polarisationsvektors um die Strahl längsachse ermöglicht. In Kombination mit dem darauffolgenden polarisierenden Strahlteilerwürfel ergibt sich somit ein

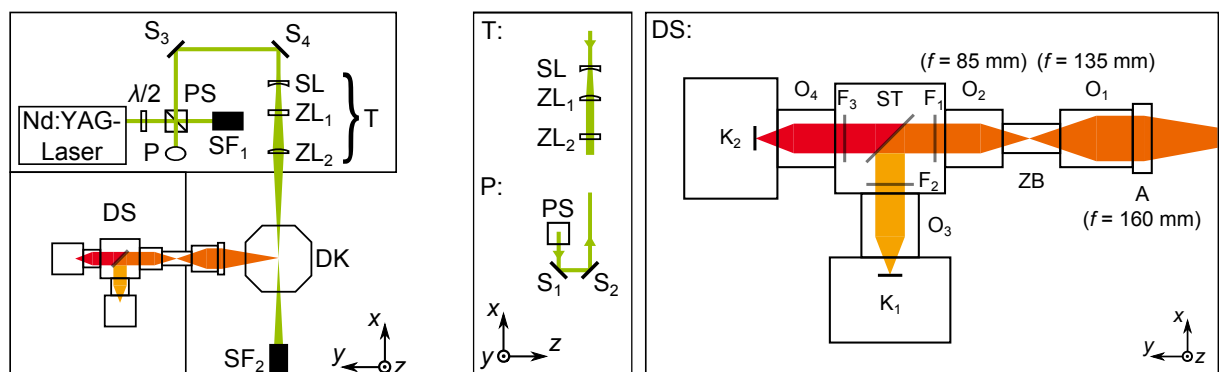


Abbildung 4.6: Aufbau für die bildgebende Raman-Spektroskopie, achromatische Linse A, Druckkammer DK, Detektionssystem DS, Filter F_i , Kameras K_i , Objektive O_i , Periskop P, polarisierender Strahlteilerwürfel PS, Spiegel S_i , Strahlfallen SF_i , sphärische Linse SL, dichroitischer Strahlteiler ST, Teleskop T, Zwischenbild ZB, Zylinderlinsen ZL_i , Verzögerungsplatte $\lambda/2$

Strahlteiler, dessen Aufteilungsverhältnis in Transmission und Reflexion einstellbar ist. Dies ermöglicht zusammen mit der simultanen Energiemessung, innerhalb kurzer Zeit die Abhängigkeiten der Signale von der Anregungsenergie zu vermessen. Außerdem lässt sich der Laser so stark abschwächen, dass die weitere Justage des Laserstrahlwegs vereinfacht wird. Der transmittierte Strahl ist horizontal polarisiert und wird in einer Strahlfalle eingefangen, während der reflektierte, vertikal polarisierte Strahl mit einem Periskop auf die Ebene des Messvolumens angehoben und um 180° umgelenkt wird.

Für die Erzeugung des Laserlichtschnitts wird der runde Laserstrahl mit einem Durchmesser von 6 mm zunächst mit einer sphärischen Plankonkavlinse ($f = -75$ mm) aufgeweitet. Es folgt im Abstand von etwa 85 mm eine plankonvexe Zylinderlinse ($f = 156$ mm), die so orientiert ist, dass der Laser in vertikaler Richtung mit einer Höhe von etwa 12 mm kollimiert wird. Im Abstand von etwa 225 mm zur sphärischen Aufweitungslinse befindet sich eine weitere plankonvexe Zylinderlinse ($f = 200$ mm), die den Laser in horizontaler Richtung in das Messvolumen fokussiert. Der Abstand zwischen der zweiten Zylinderlinse und dem Messvolumen beträgt 600 mm. Das Ergebnis ist ein Laserlichtschnitt mit einer Höhe von etwa 12 mm und einer Dicke im Messvolumen von $80\text{ }\mu\text{m}$ (Halbwertsbreite) bzw. $130\text{ }\mu\text{m}$ (bei $1/e^2$ des Maximalwertes). Die maximale Leistungsdichte im Messvolumen wird mit diesem Strahlprofil auf $7,4\text{ GW/cm}^2$ abgeschätzt.

Das Laserstrahlprofil im Messvolumen wurde mit einem Gerät zur Laserstrahlcharakterisierung (DataRay Inc., S-WCD-LCM4-UV) vermessen und ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Der Laserlichtschnitt ist im Messvolumen vertikal orientiert und hier nur aus Platzgründen horizontal abgebildet. Da der Detektor des Strahlmessgerätes nur eine Kantenlänge von 11,2 mm besitzt, sind weder das obere noch das untere Ende des Laserlichtschnitts sichtbar. Da der Bildausschnitt bei den bildgebenden Raman-Messungen nur etwa 8 mm beträgt, ist dieser Bereich ohnehin nicht Teil des Messvolumens.

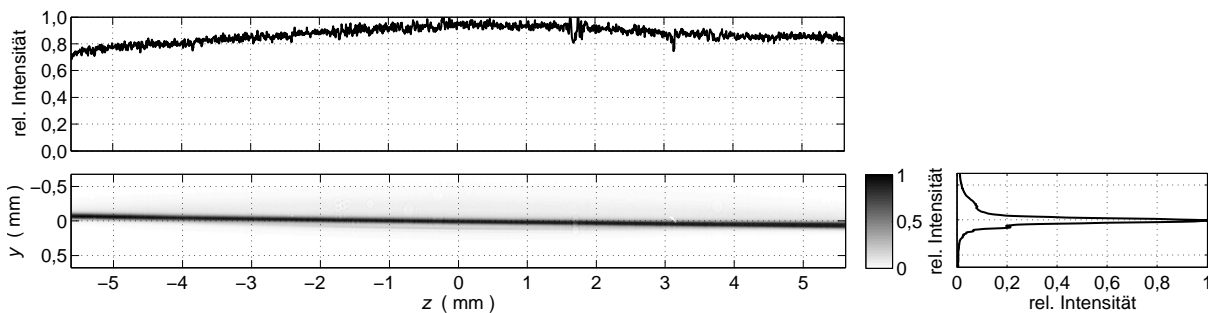


Abbildung 4.7: Laserstrahlprofil für die Messung der bildgebenden Raman-Streuung, Schnitt senkrecht zur Laserausbreitungsrichtung (links unten), relativer Mittelwert in y -Richtung über z -Achse (oben), Schnitt bei $z = 0$ entlang y -Achse (rechts)

Detektion allgemein

Die Messsignale werden von einer achromatischen Linse (A, $f = 160$ mm, $D = 80$ mm) gesammelt und von einem 135-mm-Objektiv (O₁, Nikon, Ai-S, $f/2$) zu einem Zwischenbild

fokussiert. Das Zwischenbild hat einen Abbildungsmaßstab von

$$\beta_{\text{ZB}} = \frac{ZB}{G} = \frac{f_{\text{O}_1}}{f_{\text{A}}} = \frac{135 \text{ mm}}{160 \text{ mm}} = 1 : 1,185 = 0,844 \quad (4.4)$$

mit den Größen des Gegenstands G und seiner Abbildung im Zwischenbild ZB .

Dieses Zwischenbild wird von einem 85-mm-Objektiv (O_2 , Zeiss, Planar T*, $f/1,4$) parallelisiert. Es folgt ein Langpassfilter (F_1) zur Unterdrückung des Rayleigh-Signals und ein dichroitischer Strahlteiler (ST), der das Raman-Signal nach Wellenlängenbereich auf die unterschiedlichen Kanäle verteilt. Anschließend folgen pro Kanal einer oder mehrere Bandpassfilter (F_2 und F_3) zur Unterdrückung von Signalübersprechen und je ein Objektiv (O_3 bzw. O_4), das das Signal auf den Kamerachip (K_1 bzw. K_2) abbildet.

Alle verwendeten Filter haben einen Durchmesser von 50 mm oder 50,8 mm (2"), um möglichst hohe Signalstärken zu ermöglichen. Die dichroitischen Strahlteiler, die in etwa im 45°-Winkel durchstrahlt werden, haben eine Breite von $\sqrt{2} \cdot 2'' = 71,8 \text{ mm}$ bei einer Höhe von 2".

Für die Detektion des Kraftstoffsignals wird eine Frame-transfer-EMCCD-Kamera (Andor, iXon 887) mit 512×512 Pixeln mit einer Pixelgröße von $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ verwendet. Die Detektion des Stickstoffsignals geschieht hingegen mit einer Interline-CCD-Kamera (Andor, Clara) mit 1392×1040 Pixeln mit einer Größe von je $6,45 \times 6,45 \mu\text{m}^2$. Um die räumliche Auflösung der beiden Kameras aneinander anzupassen, hat das Objektiv der Stickstoffkamera (O_{N_2} , ASAHI Opt. Co., TAKUMAR, 85 mm, $f/1,8$) eine kürzere Brennweite als das der Kraftstoffkamera (O_{K} , Nikon, Ai-S, 105 mm, $f/1,8$). So ergeben sich mit dem Abbildungsmaßstab des Zwischenbildes die Gesamtabbildungsmaßstäbe

$$\beta_{\text{N}_2} = \frac{f_{\text{O}_{\text{N}_2}}}{f_{\text{O}_2}} \beta_{\text{ZB}} = \frac{85 \text{ mm}}{85 \text{ mm}} \beta_{\text{ZB}} = 1 : 1,185 = 0,844 \quad (4.5)$$

und

$$\beta_{\text{F}} = \frac{f_{\text{O}_{\text{F}}}}{f_{\text{O}_2}} \beta_{\text{ZB}} = \frac{105 \text{ mm}}{85 \text{ mm}} \beta_{\text{ZB}} = 1 : 0,959 = 1,042 \quad (4.6)$$

für den Stickstoff- bzw. Kraftstoffkanal.

Daraus resultiert für die Stickstoffkamera eine räumliche Diskretisierung von $7,64 \mu\text{m}$ pro Pixel, so dass die Fläche von $(7,64 \mu\text{m})^2$ im Messvolumen auf einen Pixel abgebildet wird. Die räumliche Diskretisierung der Kraftstoffkamera beträgt $15,35 \mu\text{m}/\text{Pixel}$. Somit bilden vier Pixel auf der Stickstoffkamera etwa die gleiche Fläche im Messvolumen ab, wie ein Pixel der Kraftstoffkamera.

Da die Raman-Signale im Messvolumen sehr schwach ausfallen, ist es notwendig, auf ihrem Chip vor dem Auslesen die Ladungen mehrerer Pixel zu kumulieren. Dadurch ist es möglich, die Zahl der Elektronen pro Diskretisierungseinheit (*Superpixel*) deutlicher über das Niveau des Ausleserauschens zu heben. Der Preis für dieses sogenannte Hardware-Binning ist, dass räumliches Auflösungsvermögen verloren geht. Die Messungen wurden mit einem 2×2 -Hardware-Binning aufseiten des Kraftstoffkanals durchgeführt.

Da das Stickstoffsignal noch wesentlich schwächer ist als das Kraftstoffsignal, muss auf diesem Kanal noch stärker gebinnt werden. Die Architektur der Interline-CCD-Kamera

erlaubt jedoch nur entlang einer Chipachse Ladungen zu kumulieren. Entlang der anderen Achse werden nicht die Ladungen, sondern nur die digitalen Zählsschritte (engl. *Counts*) nach dem Auslesen kumuliert. Die räumliche Auflösung entlang der vertikalen Achse ist auf dem Stickstoffkanal wesentlich wichtiger als die entlang der horizontalen Achse, da sie in der Auswertung in erster Linie zur Korrektur der Energieverteilung im Laserlichtschnitt dient. Deshalb wird die Kamera so orientiert aufgebaut, dass die Achse des Kamerachips, über die er hardware-binnen kann, der horizontalen Achse im Messvolumen entspricht. Die Stickstoffkamera wird mit einem 16×1 -Hardware-Binning betrieben.

Alle Objektive sind an ein würfelförmiges Gehäuse angeschlossen, das alle Filter enthält. Welche Kombination aus Kamera und Objektiv (O_3 und K_1 bzw. O_4 und K_2) gewählt wird, ist abhängig vom zu detektierenden Kraftstoff.

Die Bandpassfilterung des Stickstoffsignals wird in allen Fällen mit einer Kombination aus einem Bandpassfilter etwas kürzerer Zentralwellenlänge $\lambda_Z = 605 \text{ nm}$ und einem etwas größerer Zentralwellenlänge $\lambda_Z = 615 \text{ nm}$ (Edmund Optics, 605-15 bzw. 615-20) vorgenommen, die gemeinsam einen besonders schmalen Bandpassfilter mit $\lambda_Z = 610 \text{ nm}$ und einer Bandbreite von $\Delta\lambda = 11 \text{ nm}$ (Halbwertsbreite) ergeben.

Details zur Filterauswahl sind Abschnitt 6.1 zu entnehmen. Einen Überblick über die zur Detektion verwendeten Komponenten gibt Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Komponenten für die Messung der Raman-Signale, Langpassfilter (LP), Bandpassfilter (BP)

Kohlenwasserstoffe/Stickstoff		FK-5-1-12/Stickstoff
A	$f = 160 \text{ mm}, D = 80 \text{ mm}$	
O_1	$f = 135 \text{ mm}, f/2$	
O_2	$f = 85 \text{ mm}, f/1,4$	
F_1	LP, $\lambda_K = 568 \text{ nm}$	LP, $\lambda_K = 542 \text{ nm}$
ST	LP, $\lambda_K = 624 \text{ nm}$	LP, $\lambda_K = 583 \text{ nm}$
F_2	BP, $\lambda_Z = 610 \text{ nm}, \Delta\lambda = 11 \text{ nm}$	BP, $\lambda_Z = 561 \text{ nm}, \Delta\lambda = 31 \text{ nm}$
F_3	BP, $\lambda_Z = 632 \text{ nm}, \Delta\lambda = 11 \text{ nm}$	BP, $\lambda_Z = 610 \text{ nm}, \Delta\lambda = 11 \text{ nm}$
O_3	$f = 85 \text{ mm}, f/1,8$	$f = 105 \text{ mm}, f/1,8$
O_4	$f = 105 \text{ mm}, f/1,8$	$f = 85 \text{ mm}, f/1,8$
K_1	Clara $1392 \times 1040 \times (6,45 \mu\text{m})^2$	iXon $512 \times 512 \times (16 \mu\text{m})^2$
K_2	iXon $512 \times 512 \times (16 \mu\text{m})^2$	Clara $1392 \times 1040 \times (6,45 \mu\text{m})^2$

Detektion kohlenwasserstoffbasierte Kraftstoffe/Stickstoff

Die Rayleigh-Streuung wird durch einen Langpassfilter mit der Kantenwellenlänge $\lambda_K = 568 \text{ nm}$ (Barr Associates) als erstem Filter (F_1) herausgefiltert. Zur Detektion der kohlenwasserstoffbasierten Kraftstoffe wird die Raman-Bande bei etwa 630 nm verwendet und

hat damit eine größere Wellenlänge als die Raman-Bande von Stickstoff mit 607 nm. Bei dem dichroitischen Strahlteiler (ST) handelt es sich um einen Langpass (Semrock, FF624-Di01), der Wellenlängen kürzer als seine Kantenwellenlänge $\lambda_K = 624 \text{ nm}$ transmittiert und längere reflektiert. Deshalb befindet sich bei der Messung der Kohlenwasserstoffe die Objektiv-Kamera-Kombination für Stickstoff an der Stelle von O_3 und K_1 und die Kraftstoffdetektion an Stelle von O_4 und K_2 .

Zur Bandpassfilterung der Kohlenwasserstoffsignale (F_3) kommt die Kombination aus schmalbandigem (Alluxa, 632-10 OD4 BP, $\lambda_Z = 632 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 11 \text{ nm}$) und breitbandigem Bandpassfilter (Semrock, FF02-632/22, $\lambda_Z = 631 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$) zum Einsatz.

Detektion FK-5-1-12/Stickstoff

Da die Raman-Verschiebung von FK-5-1-12 kleiner ausfällt als die von Stickstoff und der hier verwendete dichroitische Strahlteiler (Semrock, FF580-FDi01, $\lambda_K = 583 \text{ nm}$) ebenfalls als Langpass ausgeführt ist, sind die Positionen der Detektionskanäle gegenüber der Konfiguration für Kohlenwasserstoffe untereinander getauscht. Aufgrund der Nähe des Raman-Signals von FK-5-1-12 zum Rayleigh-Streulicht wird für diesen Fall ein besonders scharfkantiger Langpassfilter (Semrock, BLP01-532R) mit einer Kantenwellenlänge $\lambda_K = 542 \text{ nm}$ als erstem Filter (F_1) eingesetzt. Als Bandpassfilter für den FK-5-1-12-Kanal kommt ein einzelner Bandpassfilter (Edmund Optics, 560-25, $\lambda_Z = 561 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 31 \text{ nm}$) zum Einsatz.

4.3.3 Absorption

Für die Messungen der Absorption von flüssigem Aceton werden zwei verschiedene Messeinrichtungen verwendet. Die Messungen des Absorptionsquerschnitts mit hoher spektraler Auflösung bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur werden mit einem UV-Vis-Transmissionsspektrometer durchgeführt (Shimadzu, uv-2450). Im Gegensatz dazu werden die Absorptionsquerschnitte von flüssigem bis überkritischem Aceton bei 55 bar mit 320 und 325 nm mit dem im folgenden Abschnitt beschriebenen System gemessen.

Die Messungen im Transmissionsspektrometer werden mit Quarzglasküvetten (Hellma, QS/QX) der Schichtdicken 0,2, 1, 2, 10 und 20 mm im Wellenlängenbereich 300 bis 355 nm durchgeführt. Der Brechungsindex von flüssigem Aceton ($1,4 > n > 1,38$) entspricht in etwa dem von Quarzglas ($1,5 > n > 1,48$) im gleichen, oben genannten Wellenlängenbereich. Mit den Gleichungen

$$T = 1 - R \quad \text{und} \quad R(\alpha = 0^\circ) = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (4.7)$$

aus [16, Kap. 8] mit dem Reflexionsgrad R bei einem Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ führt dies zu einem Transmissionsgrad $T_{Ac,Q}$ von 99,9 % bei Übergängen von Quarzglas in flüssiges Aceton und umgekehrt.

Um die Reflexion beim Übergang von Luft in Quarzglas und umgekehrt zu berücksichtigen, wird die Transmission jeder verwendeten Küvette im leeren Zustand gemessen. Dabei

wird das Licht an vier Übergängen reflektiert, der resultierende Transmissionsgrad entspricht $T_{L,Q}^4$. Die Transmission bei nur zwei Übergängen ($T_{L,Q}^2$) berechnet sich deshalb als Quadratwurzel des Messwertes für vier Grenzflächendurchgänge $T_{L,Q}^4$.

4.3.4 Laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Für alle Messungen der Laserinduzierten Fluoreszenz und Phosphoreszenz (LIFP) von Aceton wird die gleiche Strahlquelle verwendet. Sie besteht aus einem Farbstofflaser (Radiant Dyes, NarrowScan, Farbstoff: DCM), der von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Spectra Physics, Quanta-Ray Pro-270) mit 532 nm gepumpt wird. Laut Radiant Dyes [67] und Sirah [78] liegt das Maximum der Wandlungseffizienz für den Farbstoff DCM mit 30 % bei 630 nm. Zwischen 610–650 nm liegt die Wandlungseffizienz bei über 20 %. Der rote Laserstrahl wird mittels eines BBO-Kristalls frequenzverdoppelt. Es ergibt sich ein Bereich von 305–325 nm, in dem der Laser unter weitgehender Beibehaltung seiner Effizienz eingestellt werden kann. Der Farbstofflaser ist mit einer Bethune-Zelle zur Erzeugung eines homogenen Strahlprofils ausgestattet. Dies führt zu leichten Einbußen in der Wandlungseffizienz. Der Farbstofflaser wird mit maximal 620 mJ pro Puls gepumpt, was bis zu 30 mJ Pulsenergie im ultravioletten Bereich ermöglicht.

Der Durchmesser des kreisrunden Laserstrahlprofils beträgt am Austritt etwa 4,5 mm ($1/e^2$). Die folgenden Messaufbauten unterscheiden sich nur hinsichtlich der Strahlformung und des Detektionssystems.

Phasenunterscheidung mittels LIFP

Der Laserstrahl wird aus dem Farbstofflaser unverändert mithilfe von Spiegeln über eine Entfernung von 2 m in das Messvolumen eingekoppelt. Für die Untersuchungen an reinem, flüssigen Aceton wird das Spezialfenster zur Lasereinkopplung verwendet, dessen Steg bis in das Messvolumen vordringt und so den Laserstrahl vor vorzeitiger Absorption schützt.

Zur Detektion kommt eine Kombination aus einem linsengekoppelten Bildverstärker (Hamamatsu, C9546-01) und einer Interline-CCD-Kamera (Andor, Clara) zum Einsatz. Die Eigenschaften der Kamera sind in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Der Bildverstärker ist mit einer GaAsP-Photokathode und einer Verstärkungsstufe ausgestattet. Seine minimale Belichtungszeit (Gate) beträgt 3 ns und folgt dem Signal eines Pulsengenerators. Vor dem Bildverstärker befindet sich ein Makroobjektiv (Sigma, EX DG macro, 105 mm, $f/2,8$).

Temperaturmessung in flüssigem Aceton mittels LIFP

Diese Messmethode konnte noch nicht an Tropfen angewendet werden, sondern nur vorab an einer mit flüssigem Aceton gefüllten Druckkammer. Deshalb wird für alle Versuche das Spezial-Fenster verwendet, das den Laserstrahl bis in das Messvolumen führt.

Der Aufbau zur Laserstrahlformung und Detektion ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Ziel der aufwendigen Laserstrahlformung ist eine homogene Laserenergieverteilung mit scharfer Abgrenzung im Messvolumen. Hierzu wird der Laserstrahl direkt aus dem Farbstofflaser

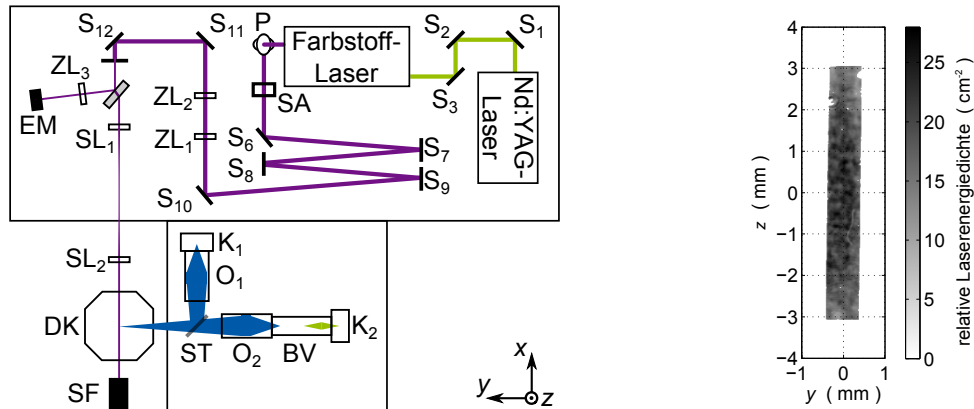


Abbildung 4.8: Aufbau zur Messung der Laserinduzierten Fluoreszenz und Phosphoreszenz (links), Bildverstärker BV, Druckkammer DK, Energiemesskopf EM, Kameras K_i, Objektive O_i, Periskop P, Spiegel S_i, variabler Strahlabschwächer SA, Strahlfallen SF_i, sphärische Linsen SL_i, Strahlteiler ST, Zylinderlinsen ZL_i; resultierendes Strahlprofil im Messvolumen (rechts)

mit einem Durchmesser von 4,5 mm ($1/e^2$) verwendet. Zunächst wird ein diffraktiver Strahlabschwächer (Topag, DVA0355) eingesetzt, um die Laserenergiedichte im Messvolumen stufenlos einstellen zu können, ohne dabei das Strahlprofil zu verändern. Anschließend wird der Laserstrahl über eine Strecke von 5 m laufen gelassen, sodass sich sein Strahlprofil einer Gauß-Verteilung annähert.

Mit einem Teleskop aus einer zylindrischen Konkavlinse ($f = -30$ mm) und einer zylindrischen Konvexlinse ($f = 200$ mm) im Abstand von 170 mm wird er in vertikaler Richtung etwa um den Faktor sieben aufgeweitet und anschließend durch eine Blende mit einer rechteckigen Öffnung von 0,8 mm × 0,8 mm (Breite × Höhe) zurechtgeschnitten. Eine unbeschichtete Quarzglasscheibe reflektiert etwa 4 % der Laserenergie. Dieser Anteil wird mit einer konvexen Zylinderlinse ($f = 300$ mm) vertikal so weit fokussiert, dass er auf die sensitive Fläche des Energiemesskopfs passt. So kann die Laserpulsenergie während der Messung für jeden einzelnen Schuss aufgezeichnet werden.

Das Laserstrahlprofil wird vom Ort der Blende mit einer $4f$ -Abbildung in das Messvolumen geleitet. Für die $4f$ -Abbildung werden zwei identische sphärische Konvexlinsen ($f = 300$ mm) verwendet, die zueinander im Abstand von $2f$ stehen. Ihr Abstand zur Blende bzw. zum Messvolumen beträgt jeweils $1f$. Durch die $4f$ -Abbildung wird die Beugung an den Kanten der Blende ausgeglichen. So entsteht im Messvolumen ein Strahlprofil, das nahezu exakt dem auf Höhe der Blende entspricht.

Das resultierende Strahlprofil im Messvolumen ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Die weißen Stellen im oberen Bereich stammen von Fehlern des verwendeten Strahlprofilmessgeräts (DataRay, WinCamD-UCD23). Es ist die relative Laserenergiedichte in cm⁻² angegeben, die mit der Energie des Gesamtpulses multipliziert die Verteilung der Laserenergiedichte im Messvolumen beschreibt.

Bei dieser Messmethode wird das Signal über einen farbneutralen Strahlteiler (Edmund Optics, 50 mm × 75 mm) für sichtbares Licht mit einer Transmissivität von 70 % und einer Reflektivität von 30 % aufgeteilt. In Transmissionsrichtung wird die Phosphoreszenz von einer Interline-CCD-Kamera (Andor, Clara) detektiert, die mit einem linsengekop-

pelten Bildverstärker (Hamamatsu, C9546-01) ausgestattet ist. Das im rechten Winkel reflektierte Gesamtsignal aus Fluoreszenz und Phosphoreszenz wird von einer weiteren Interline-CCD-Kamera (Andor, Clara) detektiert. Beide Kamerasysteme sind mit einem Makroobjektiv (Sigma, EX DG macro, 180 mm, $f/3,5$) ausgestattet.

Kapitel 5

Auswertung

Die Auswertung der Messdaten wird mit MATLAB-Skripten durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit verfasst wurden. Dabei werden Funktionen der MATLAB-Bibliotheken eingesetzt. Die Verwendung anderer Programme ist an der jeweiligen Stelle angegeben.

Die Auswertungsmethoden sind in den nachfolgenden Abschnitten nach der jeweiligen Messtechnik gegliedert.

5.1 Spektral aufgelöste Raman-Messungen

Da die Daten wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben für das Fluorketon mit einem anderen Aufbau gemessen werden als die für Aceton und Stickstoff, unterscheiden sich auch die Routinen zur Auswertung ihrer Daten.

5.1.1 Aceton und Stickstoff

Diese Spektren wurden mit einem Flächendetektor aufgenommen. Sie liegen deshalb zunächst als Bilddateien vor. Das Spektrum erstreckt sich über die horizontale Bildachse, während die vertikale Bildachse die räumliche Verteilung des Signals entlang des Spektrometer-Eintrittsspalts wiedergibt. Zunächst wird aus den Messungen des Spektrums der Neonlampe eine Zuordnung von horizontalem Bildpunkt zu Wellenlänge berechnet.

Für jedes Spektrum werden 100 Aufnahmen zeitlich gemittelt. Das mittlere Dunkelbild wird ebenfalls aus 100 Aufnahmen erstellt und vom mittleren Signalbild abgezogen. Anschließend wird das Signal entlang der vertikalen Bildachse aufsummiert. So ergibt sich mit der spektralen Zuordnung die Signalverteilung über die Wellenlänge. Die Aufnahmen werden anschließend noch auf den Signalwert des Aceton-Peaks normiert.

5.1.2 Fluorketon

Das verwendete Spektrometer gibt seine Daten in einer Tabelle als Signal in Counts über die Wellenlänge ($S(\lambda)$) aus. Die Hintergrundkorrektur wird während der Messung durch-

geführt und ist in diesen Daten bereits enthalten. Für die Ulbrichtkugel liegt eine Referenztablette des Herstellers vor, die die Intensität über die Wellenlänge beschreibt $I_{uk}(\lambda)$. Aus dieser Tabelle werden für die Stützstellen der Messung an der Ulbrichtkugel die Intensitäten der Ulbrichtkugel im Verhältnis zu ihrem Maximum berechnet. Die Daten der Messung an der Ulbrichtkugel werden anschließend durch diese Intensitätsverteilung der Ulbrichtkugel dividiert. Die Spektren der beschriebenen Funktionen sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

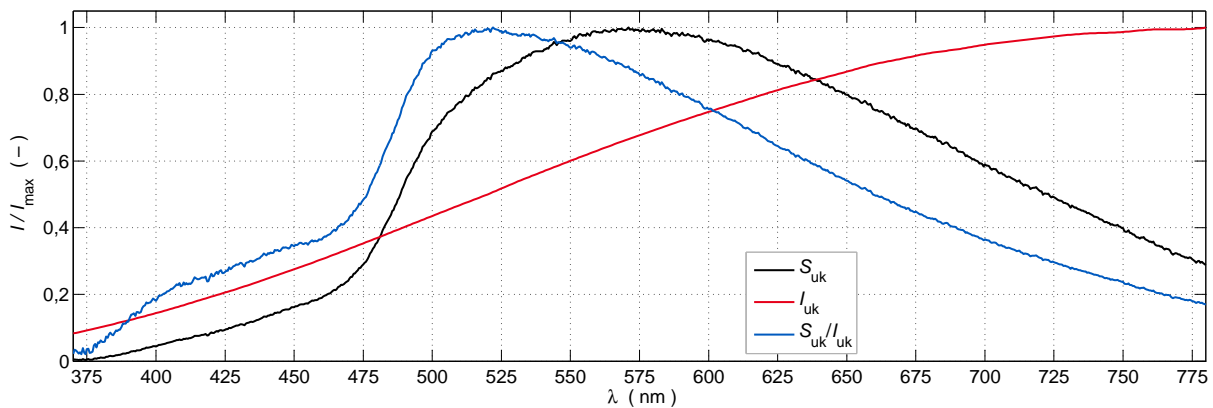


Abbildung 5.1: Spektren des Signals der Messung an der Ulbrichtkugel S_{uk} , der Intensität der Ulbrichtkugel I_{uk} (Messung des Herstellers) und der Korrekturfunktion S_{uk}/I_{uk} , jeweils bezogen auf ihr Maximum

Das Ergebnis ist eine Tabelle, die an allen Stützstellen der Messung an der Ulbrichtkugel eine relative Sensitivität zuordnet. Diese Tabelle wird auf die Stützstellen der Probenmessung interpoliert. Die spektralen Signalverteilungen der Probenmessungen werden anschließend radiometrisch kalibriert, indem sie durch die Sensitivitätsverteilung dividiert wird. Die Berechnung folgt der Vorschrift

$$I(\lambda) = \frac{S(\lambda)}{S_{uk}(\lambda)/I_{uk}(\lambda)} . \quad (5.1)$$

5.2 Bildgebende Raman-Spektroskopie

Die Auswertung der Bildgebenden Raman-Spektroskopie ist danach gegliedert, wie mit den unterschiedlichen Datentypen verfahren wird. Aufgrund der Komplexität dieser Auswertung befindet sich in jedem Unterkapitel nach der detaillierten Beschreibung der wichtigsten Aspekte der Auswertung eine Liste aller mit den jeweiligen Daten durchgeführten Schritte.

Für die quantitative Auswertung von digitalen Messbildern muss eine Dunkelbildkorrektur durchgeführt werden. Zu diesem Zweck werden zunächst die 200 Dunkelbilder pro Messkanal für den jeweiligen Messtag gemittelt. Anschließend werden sie von jeder am selben Tag aufgezeichneten Messaufnahme abgezogen. Da dieser Schritt mit allen Messaufnahmen der bildgebenden Raman-Spektroskopie durchgeführt wird, wird er im Folgenden nicht mehr aufgeführt.

5.2.1 Räumliche Korrelation der Kamerabilder

Da die bildgebende Raman-Spektroskopie auf dem lokalen Signalverhältnis zweier unabhängiger Kameras beruht, muss sichergestellt werden, dass jeder Pixel der beiden Kanäle den selben Bereich des Messvolumens abbildet. Hierzu wird unmittelbar vor der radiometrischen Kalibration dasselbe Kalibriermuster (*Target*) von beiden Kameras aufgezeichnet.

Es handelt sich bei dem Muster um ein hochauflösendes Auflichttarget (LaVision, Kalibrierplatte Type 11) mit kreisrunden weißen Punkten mit einem Durchmesser von je $200\text{ }\mu\text{m}$ und einem Abstand von 1 mm in vertikaler und horizontaler Richtung. Zwei solcher Punktmuster sind in zwei Ebenen mit einem Abstand von $500\text{ }\mu\text{m}$ in der Tiefe verteilt. Für die hier dargestellten Messungen wird nur die zu den Kameras nähere Ebene verwendet, da die Tiefe des Schärfebereichs der Abbildung nicht ausreicht, um beide Ebene gleichzeitig scharf abzubilden.

Bei den Targetaufnahmen ist das Hardware-Binning nicht so eingestellt, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, sondern für beide Kanäle ausgeschaltet. Die Targetaufnahmen haben also zunächst sowohl untereinander als auch gegenüber den Messaufnahmen vollkommen andere räumliche Auflösungen. Um dies auszugleichen, werden zunächst alle Targetaufnahmen des Stickstoffkanals 4×4 und des Kraftstoffkanals 2×2 gebinnt. Dadurch haben die Targetbilder des Kraftstoffkanals die gleiche und die des Stickstoffkanals eine ähnliche räumliche Auflösung wie die Messaufnahmen des Kraftstoffkanals.

Aus diesen Aufnahmen des Kalibriertargets wird mithilfe einer Auswertungssoftware für Bilddaten (LaVision, DaVis 8.1.5) für jede Kamera zwei Korrekturpolynome dritter Ordnung berechnet, eines für jede Bildachse. Sie beschreiben die Zuordnung der Kamerapixel zu Raumkoordinaten. Diese Polynome werden später in MATLAB verwendet, um die Messaufnahmen von Kamera- in Raumkoordinaten des Messvolumens zu überführen.

Um die Messaufnahmen der Stickstoffkamera, die mit 16×1 -Hardware-Binning aufgezeichnet werden, entzerren zu können, muss zunächst die Auflösung angepasst werden, denn die Daten zur räumlichen Korrelation (Korrekturpolynome) basieren wie oben beschrieben auf 4×4 -gebinnten Targetaufnahmen. Deshalb werden die Bilder zunächst entlang der z -Achse um den Faktor vier, also 1×4 -gebinnt. Anschließend wird das Bild entlang seiner x -Achse um den Faktor vier expandiert. Dies geschieht, indem die Werte aller Pixel durch vier geteilt und in horizontaler Richtung vier Mal kopiert werden. Dieser Vorgang kann als umgekehrtes Binning betrachtet werden, bringt aber keine durch Binning verlorengene Information zurück.

Abbildung 5.2 zeigt solche Rohbilder (oben) einer Tropfenmessung, bei denen die Pixel-Auflösung des Stickstoffkanals bereits angepasst ist. Deutlich erkennbar zeigen sich im Stickstoffsinal die längliche Struktur der Superpixel in horizontaler Richtung. Im Stickstoff-Bild ist der Effekt der Blende zur Abschattung des Tropfens klar erkennbar. Der Laser tritt von links in das Messvolumen ein. Der Bildausschnitt der Stickstoffkamera ist in vertikaler Richtung deutlich größer als der der Kraftstoffkamera. Dadurch ist im Stickstoff-Signal auch die obere Kante des Laserlichtschnitts zu erkennen, die ebenfalls durch eine Blende erzeugt wird. Diese Kante befindet sich aber etwa 40 Pixel über der

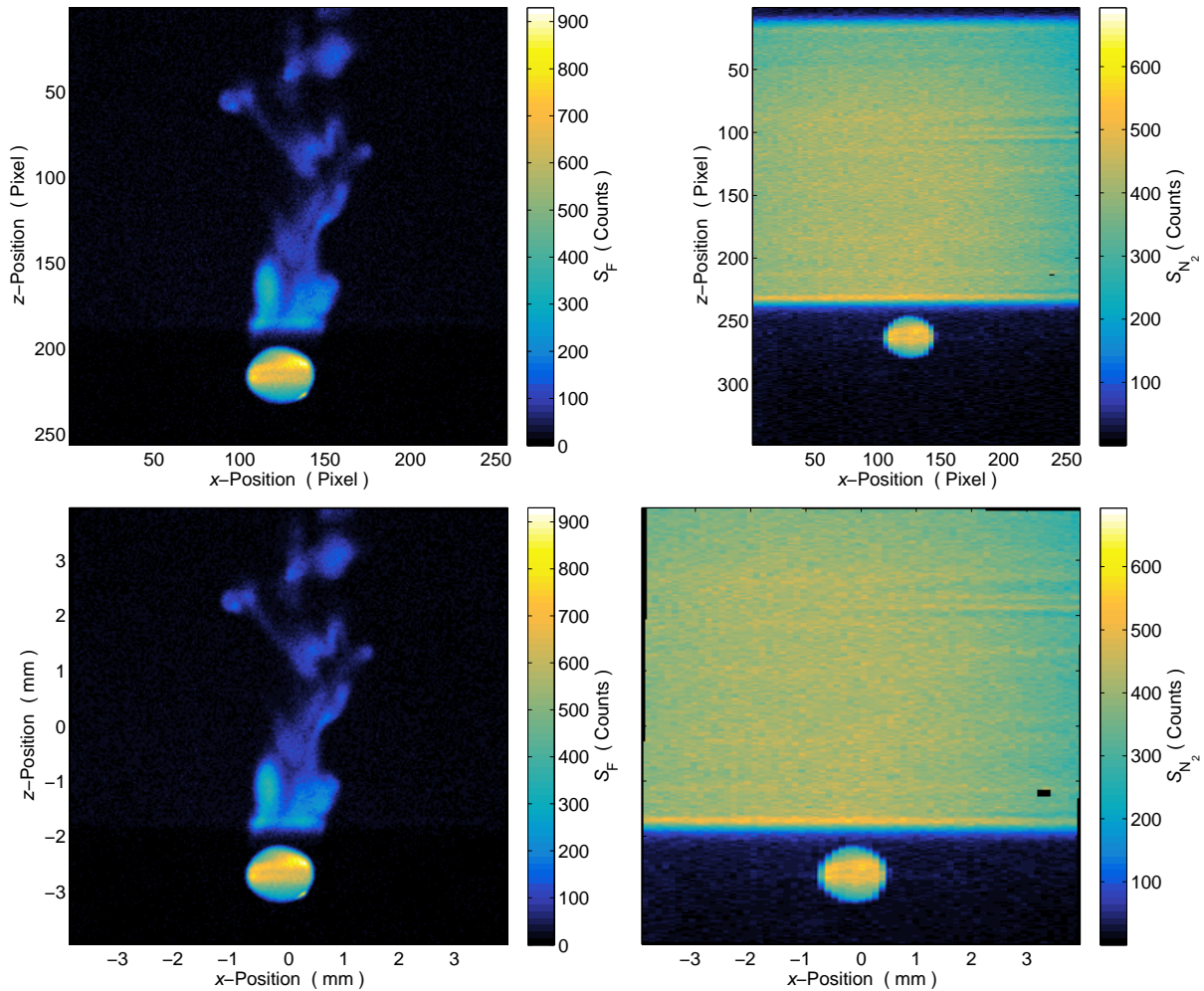


Abbildung 5.2: Rohbilder des Kraftstoffkanals (links oben) und Stickstoffkanals (rechts oben) und der räumlich korrelierten Bilder des Kraftstoffkanals (links unten) und Stickstoffkanals (rechts unten) am Beispiel eines Aceton-Tropfens bei $p = 60$ bar, $T = 533$ K und $T_T = 473$ K

Oberkante des Kraftstoff-Bildausschnitts. In horizontaler Richtung sind die Bildausschnitte der Kameras fast identisch.

Die untere Hälfte von Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis der räumlichen Korrelation derselben Bilder. Die Fehlstelle am rechten Rand des Stickstoffbildausschnitts stammt von fehlerhaften Pixeln der Stickstoffkamera. Während dieser Bereich im Rohbild sehr klein ist, so wirkt er sich dadurch, dass bei der Interpolation der Werte in Raumkoordinaten bikubische Splines verwendet werden, auf einen größeren Bereich aus. Da diese Fehlstellen in einem Bereich liegen, in den bei auswertbaren Tropfen kein Kraftstoffsignal vordringen kann, werden sie von den weiteren Berechnungen ausgeschlossen. Dazu sind die betroffenen Pixel der Rohbilder mit *nan* (engl. *not a number*) aufgefüllt worden.

Durch die beschriebene räumliche Korrelation werden die Messaufnahmen nicht nur übereinandergelegt, sondern auch gegebenenfalls vorhandene Verzerrungen korrigiert. Die räumliche Überlagerung wird sowohl auf alle Kalibrier- als auch Tropfenbilder angewendet.

Es werden für jeden Kraftstoff die Daten verwendet, die sich aus den Targetaufnahmen ergeben, die unmittelbar vor der jeweiligen Kalibrierung aufgezeichnet werden. Wegen der hohen räumlichen Auflösung und der mehrtägigen Messdauern lassen sich leichte Verschiebungen, die meist weniger als einen Pixel betragen, zwischen den Kamerabildern nicht vollständig vermeiden.

Für die Korrektur dieser kleinen Verschiebungen in horizontaler Richtung wird jeden Tag ein Schattenwurfbild der Kapillare von beiden Kameras aufgenommen. Mithilfe einer Kreuzkorrelation können Verschiebungen, die zwischen zwei Tagen auftreten, subpixelgenau berechnet werden.

Vertikale Verschiebungen werden für jeden Betriebspunkt individuell korrigiert. Hierzu wird die vertikale Modulation des Laserlichtschnitts verwendet, die sich durch die scharfe Kante an der Unterseite des Laserlichtschnitts ergibt. Da sich auch die fernere Umgebung des Tropfens leicht mit Kraftstoff anreichert, lässt sich auch an den Bildrändern, an denen keine Tropfen beobachtet werden, aus beiden Kanälen jeweils ein mittleres Laserstrahlprofil für jede Messserie extrahieren. Die Verschiebung der Laserstrahlprofile der beiden Kanäle zueinander wird über eine Kreuzkorrelation berechnet. Die horizontalen und vertikalen Verschiebungen werden bei der Anwendung der räumlichen Korrelation auf die Tropfenaufnahmen als lineare Verschiebung auf die Polynome addiert.

5.2.2 Radiometrische Kalibrierung

Da die betrachteten Systeme jeweils nur aus einem Kraftstoff und Stickstoff bestehen, gelten für ihre Konzentrationen x_F bzw. x_{N_2} grundsätzlich die Zusammenhänge

$$x_F = 1 - x_{N_2} \quad \text{und} \quad x_{N_2} = 1 - x_F . \quad (5.2)$$

Bei Abwesenheit von Signalübersprechen zwischen den Raman-Kanälen kann die Berechnung der Kraftstoff-Konzentration x_F aus Ramansignalen von Kraftstoff S_F und Stickstoff S_{N_2} , wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, nach Gleichung (2.46) mit nur einer Kalibrierkonstanten k vorgenommen werden.

Bei der Detektion der Kohlenwasserstoff/Stickstoff-Systeme mit dem verwendeten Strahlteiler ist ein Übersprechen des Kohlenwasserstoff-Raman-Signals auf den Stickstoffkanal festzustellen, dessen Vernachlässigung zu deutlichen Fehlern in der Berechnung der Konzentrationen führen würde. Zur Berücksichtigung dieses Übersprechens wird eine zweite Kalibrierkonstante eingeführt und die Kraftstoffkonzentration berechnet sich nach

$$x_F = \frac{S_F}{S_F + k_1 S_{N_2} - k_2 S_F} \quad \text{oder} \quad x_F = \frac{1}{1 + k_1 S_{N_2}/S_F - k_2} . \quad (5.3)$$

Die Kalibrierkonstanten k_1 und k_2 werden so angepasst, dass die mittlere quadratische Abweichung zwischen den aus den Kalibrierdaten nach Gleichung (5.3) berechneten und den eingestellten Kraftstoffkonzentrationen minimiert wird. Dies geschieht für jeden einzelnen Pixel in Raumkoordinaten nach der oben beschriebenen Überlagerung der Kamerabilder. Somit ergeben sich durch den Fit der Funktion

$$x_{F,\text{set}} = \left(1 + k_{1,ij} \frac{S_{N_2,ij}}{S_{F,ij}} - k_{2,ij} \right)^{-1} \quad (5.4)$$

die räumlichen Verteilungen der Kalibrierkonstanten $k_{1,ij}$ und $k_{2,ij}$ aus den lokalen Signalen $S_{N_2,ij}$ und $S_{F,ij}$ und der im Versuch eingestellten Kraftstoffkonzentration $x_{F,set}$.

Abbildung 5.3 zeigt auf der linken Seite das Ergebnis dieser Kalibriermethode an den Kalibrierdaten von Aceton. Darin ist die mit den gefitteten Kalibrierparametern berechnete Kraftstoffkonzentration $x_{F,meas}$ über die eingestellte Kraftstoffkonzentration $x_{F,set}$ aufgetragen.

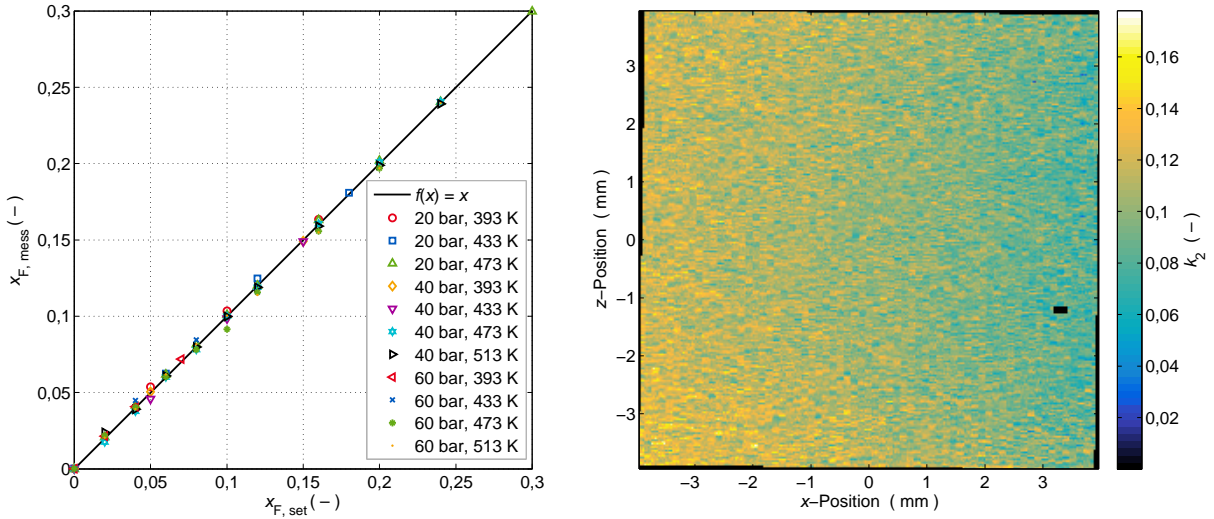


Abbildung 5.3: Darstellung des Kalibrierschemas für Aceton mit den Kalibrierkonstanten $k_1 = 9,45$ und $k_2 = 0,1041$ (links) und die räumliche Verteilung der Werte für die Kalibrierkonstante k_2 (rechts)

Da die zur radiometrischen Kalibrierung verwendete Methode direkt auf dem Signalverhältnis der beiden Messkanäle basiert, spielen schon bei der Kalibrierung Schwankungen der Laserenergie und ihrer räumlichen Verteilung und der Teilchenanzahldichte keine Rolle. Wichtig ist jedoch eine homogene Verteilung der Konzentration über das Messvolumen.

Um bei Tropfenmessungen Bilder der Einzelkanäle zu erhalten, bei denen Effekte durch Randabschattung und Strahlteiler bereits korrigiert sind, werden für beide Kanäle Weißbilder berechnet. Das Weißbild für den Kraftstoffkanal wird als Mittelwertbild aller Kalibriermessungen berechnet und anschließend durch seinen über das gesamte Bild berechneten räumlichen Mittelwert geteilt. Anschließend wird das Weißbild für den Stickstoffkanal aus dem Weißbild des Kraftstoffkanals W_F und der auf ihren arithmetischen Mittelwert $\bar{k}_{1,ij}$ normierten räumlichen Verteilung der Kalibrierkonstanten $k_{1,ij}$ berechnet:

$$W_{N_2,ij} = \frac{W_{F,ij}}{k_{1,ij}/\bar{k}_{1,ij}} \quad (5.5)$$

Mit den lokalen Kalibrierkonstanten $k_{1,ij}$ und $k_{2,ij}$ ergibt sich die pixelweise Berechnung der lokalen Kraftstoffkonzentration zu

$$x_{F,ij} = \left(1 + k_{1,ij} \frac{S_{N_2,ij}}{S_{F,ij}} - k_{2,ij} \right)^{-1}. \quad (5.6)$$

Um das gleiche Ergebnis aus Signalen zu erhalten, die bereits mit den normierten Weißbildern $W_{N_2,ij}$ und $W_{F,ij}$ korrigiert sind, wird nur eine skalare Kalibrierkonstante k_1 benötigt, die für alle Pixel gleich ist. Die Berechnungsvorschrift lautet dann

$$x_{F,ij} = \left(1 + k_1 \frac{S_{N_2,ij}/W_{N_2,ij}}{S_{F,ij}/W_{F,ij}} - k_{2,ij} \right)^{-1}. \quad (5.7)$$

Diese Kalibrierkonstante k_1 ist so zu wählen, dass die Bedingung

$$1 + k_{1,ij} \frac{S_{N_2,ij}}{S_{F,ij}} - k_{2,ij} = 1 + k_1 \frac{S_{N_2,ij}/W_{N_2,ij}}{S_{F,ij}/W_{F,ij}} - k_{2,ij} \quad (5.8)$$

erfüllt ist. Mit der Berechnungsvorschrift für das Weißbild des Stickstoffkanals (5.5) lässt sich Gleichung (5.8) zu

$$k_{1,ij} \frac{S_{N_2,ij}}{S_{F,ij}} = k_1 \frac{S_{N_2,ij} k_{1,ij} / \bar{k}_{1,ij}}{S_{F,ij}} \quad (5.9)$$

umschreiben. Daraus ergibt sich k_1 zum arithmetischen Mittelwert aller lokalen Kalibrierkonstanten $k_{1,ij}$:

$$k_1 = \bar{k}_{1,ij}. \quad (5.10)$$

Die räumliche Verteilung der Kalibrierkonstante k_2 ist in Abbildung 5.3 auf der rechten Seite am Beispiel der Kalibrierung von Aceton dargestellt. Die Verteilung ist in vertikaler Richtung homogen und zeigt einen abnehmenden Verlauf von links nach rechts. Dies ist auf die Übertragungsfunktion des Strahlteilers (siehe Abschnitt 6.1) zurückzuführen.

Diese Verteilung basiert auf 72 Messpunkten aus je 200 Aufnahmen pro Kanal. Da trotz der hohen Zahl der verwendeten Kalibrieraufnahmen noch ein deutliches Rauschen festzustellen und die Verteilung in vertikaler Richtung im Rahmen der Messgenauigkeit homogen ist, wird die zweidimensionale Verteilung in vertikaler Richtung gemittelt. Diese mittlere horizontale Verteilung wird später zeilenweise nach der Gleichung (5.3) auf die Tropfenmessungen angewendet.

Zusammenfassung der Auswerteschritte

1. Entzerrung und räumliche Überlagerung der Einzelbilder mithilfe der Targetaufnahmen
2. Zeitliche Mittelung der jeweils 200 Einzelbilder jedes Kanals pro Betriebspunkt
3. Berechnung der pixelweisen Kalibrierkonstanten $k_{1,ij}$ und $k_{2,ij}$ mithilfe der Mittelwertbilder aller Kalibrierpunkte
4. Berechnung der Weißbildkorrektur für beide Kanäle aus allen Mittelwertbildern des Kraftstoffs und $k_{1,ij}$
5. Berechnung des räumlichen, arithmetischen Mittelwertes von $k_{1,ij}$ zur Verwendung als globales k_1

5.2.3 Auswertung der Tropfenmessungen

Die Messaufnahmen an einem Betriebspunkt werden jeweils zusammen ausgewertet. Ein Betriebspunkt ist definiert durch den vertikalen Abstand Δz des Messvolumens zur Spitze der Kapillare des Tropfengenerators, den Betriebsdruck p , die Kammertemperatur T_∞ und die Temperatur des Tropfengenerators T_T . Es wird angenommen, dass die Tropfen an einem Betriebspunkt unter denselben Bedingungen entstanden sind, so dass es sinnvoll ist, Mittelwerte über alle verwertbaren Einzeltropfen-Ereignisse an einem Betriebspunkt zu bilden.

Von der Blende zur Abschattung des Tropfens wird gerade genug Licht in den Bereich unter der resultierenden Kante gebeugt, um den Tropfen sichtbar werden zu lassen. Wenn dieser sich zum Zeitpunkt der Messung am unteren Bildrand befindet, kann sein Signal nur wenige Counts betragen. Befindet sich ein Tropfen zum Zeitpunkt der Messung aber wesentlich näher an dieser Kante, so erscheint er in den Messaufnahmen sehr hell.

Tropfen an einem Betriebspunkt ähneln sich zwar in Form und Größe, jedoch unterscheiden sich ihre Flugbahnen besonders bei hohen Temperaturen erheblich. Ihre Position in den Kamerabildern ist dann nicht reproduzierbar. Manche Tropfen lösen auch die Lichtschranke aus, fallen aber anschließend vor oder hinter den Laserlichtschnitt. Vereinzelt sind Tropfen auch deutlich kleiner als der Durchschnitt, fallen dadurch wesentlich langsamer und werden direkt vom Laserlichtschnitt erfasst, was zu einem hellen Lichtblitz auf den Bildern führt. Dieser ist häufig so hell, dass alle Pixel der Kameras gesättigt werden.

Im Folgenden ist beschrieben, wie diese Eventualitäten in der Auswertung berücksichtigt sind und wie die Kalibrierdaten auf die Tropfenmessungen angewendet werden.

Selektion der Tropfenaufnahmen

Da nicht jede Messaufnahme verwertbar ist, werden zunächst alle Messungen, die die folgenden Kriterien erfüllen, aussortiert:

- Tropfen oder große Sekundärtropfen im Laserschnitt (Kraftstoffkanal lokal oder vollständig in der Sättigung)
- Tropfen nicht im Bild (Weniger als 100 Pixel unterhalb des Laserlichtschnitts überschreiten Schwellwert)
- Tropfen zu unscharf (Horizontaler Gradient unterhalb des Laserlichtschnitts überschreitet nicht den Schwellwert)

Nach der Durchführung der unten beschriebenen Tropfenerkennung werden nach den folgenden Kriterien weitere Messungen aussortiert:

- Tropfen zu nah an unterem oder seitlichem Bildrand
- Sekundärtropfen oder Staubpartikel im Laserlichtschnitt (Maximalwert oder Gradient überschreitet jeweiligen Schwellwert)

Detektion der Tropfenmittelpunkte und Überlagerung der Tropfen

Um sinnvolle Mittelwertbilder räumlicher Verteilungen von Messgrößen berechnen zu können, müssen die Messdaten aufeinander konditioniert werden. Zu diesem Zweck werden die Tropfenmittelpunkte aller Messungen an einem Betriebspunkt übereinandergelegt. Da die Tropfen an einem Betriebspunkt in der Regel ähnliche Größe besitzen, aber deutlich in ihrer Form schwanken, werden die Schwerpunkte der Tropfen gesucht und anhand derer übereinandergelegt. Dies ist die bevorzugte Methode gegenüber der Detektion der Tropfenoberkannte, da jeder einzelne Tropfen einer Formoszillation um seinen Schwerpunkt unterliegt, die Messung jedoch nur eine Momentaufnahme darstellt. Der Nachlauf des Tropfens, der bei diesen Messungen hauptsächlich von Interesse ist, zeigt jedoch die Historie des Tropfens, für die die Form des Tropfens zum Zeitpunkt der Messung eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Schwierigkeit bei der Tropfendetektion liegt darin, trotz der sehr starken Unterschiede in der Signalintensität, mit der die Tropfen im Bild erscheinen, zuverlässig die Position und seine Abgrenzung zur Gasumgebung zu erkennen.

Um auch Tropfen, die sehr dunkel erscheinen, erkennen zu können, wird der Bildbereich unter dem Lichtschnitt zunächst über einen Wiener-Filter geglättet. Anschließend wird der Bereich mit einem Schwellwert, der als abfallende e-Funktion des vertikalen Abstands zur Kante des Lichtschnitts definiert ist, binarisiert. Ein Algorithmus zur Erkennung zusammenhängender Strukturen sucht nach der äußeren Kontur der sich ergebenden Struktur. Ein Algorithmus zur Ellipsenerkennung bestimmt anschließend die Ellipse, die die größte Übereinstimmung mit der Tropfenkontur zeigt. Diese Ellipse ist definiert durch ihren Mittelpunkt, der als Schwerpunkt angenommen wird, die Orientierung und Länge ihrer großen Halbachse und die Länge der kleinen Halbachse.

Anhand der Mittelpunkte werden anschließend alle Messaufnahmen in vertikaler Richtung überlagert und in einer dreidimensionalen Matrix abgelegt, die so groß ist, dass alle Aufnahmen mit ihrer Verschiebung in diese Matrix passen. So gibt es in dieser Matrix in jeder Ebene, die für eine Messung steht, Bereiche, für die keine Pixelwerte vorliegen. Diese Bereiche sind mit *nan* (engl. *not a number*) aufgefüllt. Wird für jeden Bildpunkt der Mittelwert über die Matrixebenen gebildet, so wird dabei die MATLAB-Funktion *nanmean* verwendet, die *nan*-Werte nicht berücksichtigt.

Die horizontale Überlagerung geschieht anschließend durch horizontales Beschneiden der Messaufnahmen mit einem festen Pixelabstand zum jeweiligen Tropfenmittelpunkt. Das an vorletzter Stelle genannte Auswahlkriterium stellt dabei sicher, dass alle Bilder, die bis zu diesem Schritt noch enthalten sind, ausreichend Abstand zum Bildrand haben, dass in der horizontalen Richtung ein Auffüllen mit *nan*-Werten nicht notwendig ist.

Aus den Daten für die Hauptachsen der Ellipse wird unter der Annahme von Rotationssymmetrie um die Hauptachse, die den kleineren Winkel zur z -Achse einschließt, das Tropfenvolumen berechnet. Dieses Volumen wird verwendet, um für jeden Tropfen einen äquivalenten Kugeldurchmesser d_i zu berechnen, der dem Durchmesser einer Kugel desselben Volumens entspricht.

Die Daten für die vertikale Position des Tropfenschwerpunkts werden außer der räumlichen Überlagerung der Tropfenmessungen auch für die Berechnung der Tropfenfallgeschwindigkeit verwendet. Für diese Berechnung werden die Abstände zwischen der im Kamerakoordinatensystem fixierten Lichtschranke und der Bildmitte Δz_{LM} und zwischen dem Schwerpunkt des Tropfens zur Bildmitte Δz_{MTi} benötigt. Die Fallgeschwindigkeit des Tropfens i berechnet sich dann nach der Gleichung

$$v_i = \frac{\Delta z_{MTi} + \Delta z_{LM} + d_i/3}{\Delta t} \quad (5.11)$$

mit der für jede Messserie voreingestellten Verzögerung zwischen der Auslösung der genannten Lichtschranke und dem Auslösen des Laserschusses Δt . Der Tropfendurchmesser wird zu einem Drittel addiert, um zu berücksichtigen, dass nicht der Tropfenmittelpunkt, sondern seine Oberfläche die Lichtschranke auslöst. Würden alle Tropfen die Lichtschranke mittig treffen, müsste der Durchmesser zur Hälfte eingerechnet werden. Die Tropfen treffen die Lichtschranke jedoch häufig nicht mittig. Die genaue Position des Tropfens an der Lichtschranke ist nicht gemessen worden. Der Einfluss dieser Schwankung ist jedoch gering, da der Tropfendurchmesser in der Regel klein ist gegenüber der Fallstrecke zwischen der Lichtschranke und der Position des Tropfenschwerpunkts bei der Messung. Um den Einfluss der Schwankung zu approximieren, wird der Tropfendurchmesser zu einem Drittel eingerechnet.

Bei der berechneten Fallgeschwindigkeit handelt es sich um die Durchschnittsgeschwindigkeit zwischen der Lichtschranke, die sich immer im Bereich 2-5 mm über der Bildoberkante befindet, und dem Ort des Tropfens zum Zeitpunkt der Messung, also in etwa die Durchschnittsgeschwindigkeit über das Messvolumen.

Berechnung der Kraftstoffkonzentration

Es werden zwei unterschiedliche Methoden zur Berechnung der Kraftstoffkonzentrationsverteilung verwendet:

1. Die pixelweise Verrechnung jedes Kraftstoffbildes mit dem zugehörigen Stickstoffbild unter Verwendung der Kalibrierkonstanten nach Gleichung (5.7), deren Ergebnis im Folgenden $x_{F,ij}^p$ genannt wird
2. Die zeilenweise Verrechnung jedes Kraftstoffbildes mit einem Vektor zur Korrektur der Laserenergiedichtevertellung, deren Ergebnis in der Folge mit $x_{F,ij}^z$ bezeichnet wird

Die zeilenweisen Verrechnung des Kraftstoffsignals $S_{F,ij}$ mit dem Korrekturvektor $S_{N_2,i}^{(x_F=0)}$ zu einem zeilenweise um die Laserenergiedichtevertellung korrigierten Konzentrationsfeld $x_{F,ij}^z$ folgt der Vorschrift

$$x_{F,ij}^z = \frac{S_{F,ij}/W_{F,ij}}{k_1 S_{N_2,i}^{(x_F=0)}} \quad (5.12)$$

Dies ergibt sich aus dem Zusammenhang

$$x_F = N_F/N_F^{(x_F=1)} = S_F/S_F^{(x_F=1)} \quad (5.13)$$

mit

$$S_{F,ij}^{(x_F=1)} = k_{1,ij} S_{N_2,ij}^{(x_F=0)} \quad \text{oder} \quad S_{F,ij}^{(x_F=1)} / W_{F,ij} = k_1 S_{N_2,ij}^{(x_F=0)} / W_{N_2,ij} . \quad (5.14)$$

Der Korrekturvektor wird gemäß

$$S_{N_2,i}^{(x_F=0)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{S_{N_2,ij}}{W_{N_2,ij}} \quad (5.15)$$

aus dem Stickstoffbild berechnet. Der Korrekturvektor wird über $n = 40$ Spalten gebildet, die in einem Abstand von 50 Spalten links des jeweiligen Tropfenschwerpunkts liegen. In diesem Bereich ist der Laserlichtschnitt in der Regel noch nicht durch den Tropfen oder seinen Nachlauf alteriert.

Gleichung (5.13) gilt jedoch nur bei konstanter Gesamtmolekülanzahldichte zwischen dem Signal am Referenzpunkt $S_F^{(x_F=1)}$ bzw. $S_{N_2}^{(x_F=0)}$ und am Punkt unbekannter Konzentration x_F . Somit liegt diese Annahme auch der zeilenweisen Berechnungsmethode nach Gleichung (5.12) zu Grunde. Die folgenden Aspekte sprechen jedoch dagegen, dass diese Voraussetzung im hier untersuchten Fall erfüllt ist:

1. Die Temperatur des Tropfengenerators und damit der Tropfenflüssigkeit liegt bei vielen Messungen unter der Kammertemperatur. Dies ist zum Teil unvermeidlich, da die Kammertemperatur bei einigen Messpunkten die kritische Temperatur des Kraftstoffs überschreitet. Es ist davon auszugehen, dass auch der Kraftstoffdampf im Nachlauf kälter ist als die Kammertemperatur. Dies hätte einen Anstieg der Dichte zur Folge.
2. Die Untersuchungen an verdampfenden Tropfen werden in der Nähe des kritischen Punktes des jeweils verwendeten Kraftstoffes durchgeführt. Während reiner Stickstoff auch unter diesen Bedingungen noch in guter Näherung als ideales Gas behandelt werden kann, führt ein Anstieg der Kraftstoffkonzentration in der Gasphase zu einer Abweichung vom Idealgasverhalten. Da die Dichte am kritischen Punkt deutlich über der Dichte eines idealen Gases bei gleichen Bedingungen liegt, führt der Realgaseffekt hier ebenfalls zu einem Anstieg der Dichte.

In der Summe bewirken diese beiden Effekte einen messbaren Anstieg der Dichte mit der Kraftstoffkonzentration.

Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse der beiden Verrechnungsmethoden am gleichen Aceton-Tropfen wie in Abbildung 5.2. Es wird dabei nur der Teil der Messdaten gezeigt, der sich oberhalb der Laserlichtschnittkante befindet, da die Berechnungen für den Bereich, der den Tropfen enthält, keine sinnvollen Ergebnisse liefern kann. Das Koordinatensystem ist jeweils auf den Tropfenschwerpunkt zentriert.

Die Verteilungen sehen fast identisch auf, aber an den Zahlenwerten an den Farbskalen zeigt sich, dass die zeilenweise Verrechnungsmethode höhere Konzentrationen berechnet als die pixelweise.

Die genannten Methoden weisen die folgenden Eigenschaften auf:

- Die zeilenweise Verrechnung berücksichtigt wie beschrieben keine lokalen Änderungen der Dichte. Dadurch wird die Kraftstoffkonzentration systematisch überschätzt,

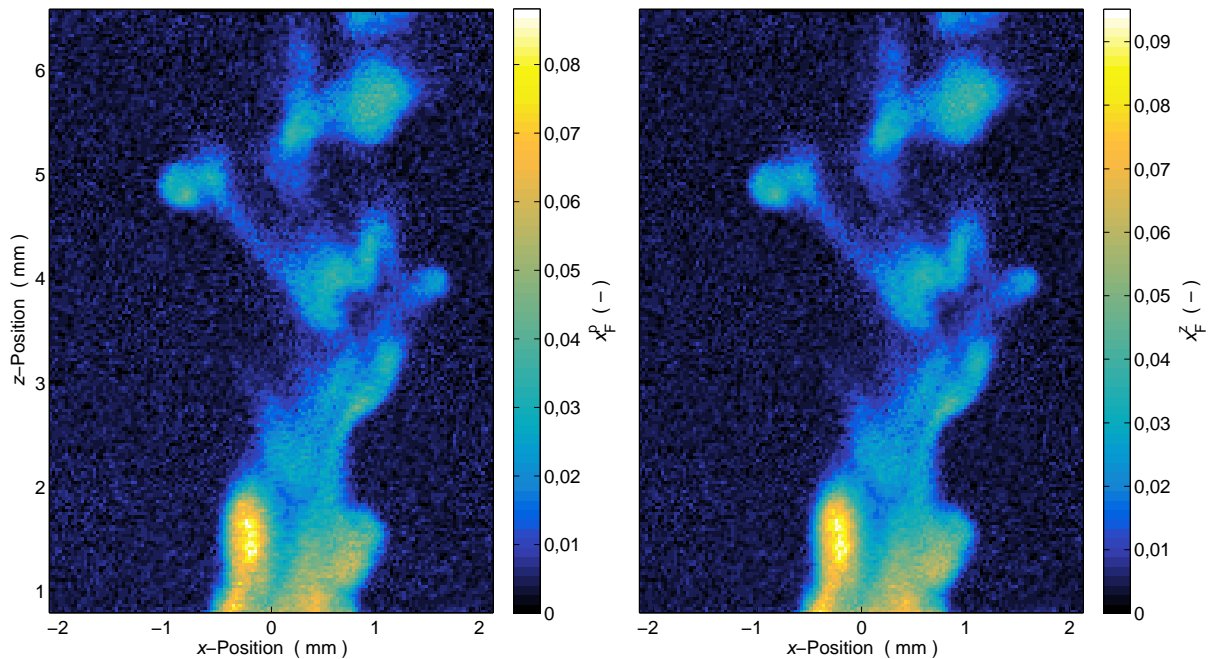


Abbildung 5.4: Berechnete Verteilung der Kraftstoffkonzentration eines Einzeltropfens auf Basis der pixelweisen Verrechnungsmethode (links) und der zeilenweisen Verrechnungsmethode (rechts) am Beispiel eines Aceton-Tropfens bei $p = 60$ bar, $T = 533$ K und $T_T = 473$ K

was sich in der Akkuratheit und damit auch in Mittelwerten so berechneter Konzentrationen niederschlägt. Die pixelweise Verrechnung weist diesen Fehler nicht auf.

- Die Auflösung des Stickstoffkanals ist in horizontaler Richtung um den Faktor vier schlechter als die des Kraftstoffkanals. Das heißt, für jeden Pixel des Kraftstoffkanals liegt auf dem Stickstoffkanal nur ein Mittelwert aus einem Gebiet vor, das vier horizontal aneinandergrenzenden Pixeln des Kraftstoffkanals entspricht. Diese Einstellung musste bei den Messungen gewählt werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR von engl. *signal to noise ratio*) auf ein ähnliches Niveau zu bringen, wie das des Kraftstoffkanals. Wird nun nach der pixelweisen Verrechnung vorgegangen, so kann das Stickstoffsichtsignal Variationen der Teilchenanzahldichte in horizontaler Richtung nicht folgen, wenn diese auf sehr kleinem Raum stattfinden.
- Trotz der beschriebenen Kompromisse hinsichtlich der Auflösung des Stickstoffkanals ist sein SNR schlechter als das des Kraftstoffkanals. Da das SNR eines Signalverhältnisses durch das Einzelsignal mit dem niedrigsten SNR dominiert wird, müssen bei Konzentrationsverteilungen auf Basis der pixelweisen Verrechnung Abstriche gemacht werden. Bei dem niedrigsten verwendeten Druck von 20 bar ist der Qualitätsverlust am größten, bei 60 bar wie im gezeigten Beispiel eher gering. Da bei der zeilenweisen Verrechnung das Stickstoffsichtsignal über viele horizontal aneinandergrenzende Pixel gemittelt wird, besitzt das Endergebnis der Konzentrationsberechnung ein höheres SNR.

Da die Akkuratheit nach der zeilenweisen Methode beeinträchtigt ist, werden für die Berechnung mittlerer Kraftstoffkonzentrationen pixelweise berechnete Kraftstoffkonzentrationen

trationen verwendet. Dabei spielt das schlechtere SNR in der Regel keine Rolle. Für die Darstellung der Kraftstoffkonzentration im Nachlauf eines einzelnen Tropfens wird hingegen auf die zeilenweise Verrechnung zurückgegriffen, da das bessere SNR dort die Erkennung feinerer Strukturen unterstützt und die Genauigkeit der Messung durch die Präzision dominiert wird.

Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Anzahldichte

Die Berechnung der Konzentrationsverteilungen nach zwei unterschiedlichen Methoden dient noch einem weiteren Zweck: Aus dem Verhältnis der Konzentrationsfelder lässt sich die Teilchenanzahldichte berechnen. Hierzu wird das nach der Methode der Laserlichtschnittkorrektur berechnete Konzentrationsfeld $x_{F,ij}^z$ pixelweise durch das pixelweise berechnete Konzentrationsfeld $x_{F,ij}^p$ geteilt. Nach den Berechnungsvorschriften der beiden Methoden unter Verwendung der mit ihrem Weißbild korrigierten Signale S^w gilt

$$\frac{x_{F,ij}^z}{x_{F,ij}^p} = \frac{S_{F,ij}^w}{k_1 S_{N_2,i}^{(x_F=0)}} \left(1 + k_1 \frac{S_{N_2,ij}^w}{S_{F,ij}^w} - k_{2,ij} \right). \quad (5.16)$$

Die Umformung ergibt

$$\frac{x_{F,ij}^z}{x_{F,ij}^p} = \frac{S_{N_2,ij}^w + \frac{1-k_{2,ij}}{k_1} S_{F,ij}^w}{S_{N_2,i}^{(x_F=0)}}. \quad (5.17)$$

Der Zähler auf der rechten Seite dieser Gleichung beschreibt das kumulative Signal in der Countskala des Stickstoffkanals und der Nenner das Stickstoffsignal der Umgebung in ausreichender Entfernung zum Tropfen und seinem Nachlauf. Damit entspricht dieser Quotient der Gesamtteilchenanzahldichte relativ zur Umgebung, also einer relativen Anzahldichte.

Die Konzentrationsverteilung, die sich aus der Laserlichtschnittkorrektur ergibt, entspricht dem Produkt der tatsächlichen Kraftstoffkonzentration $x_{F,ij}$ mit der relativen Anzahldichte N/N_∞ .

$$x_{F,ij}^z = x_{F,ij}^p \frac{N}{N_\infty} \quad (5.18)$$

Der tatsächliche Wert der relativen Anzahldichte schwankt in den betrachteten Systemen nur im Bereich zwischen $N/N_0 = 1$ bis 1,2. Da die relative Anzahldichte als Summensignal der beiden Kanäle berechnet wird und die Änderung der physikalischen Größe nur 20 % beträgt, hebt sich die Änderung kaum vom Rauschen ab.

Abbildung 5.5 zeigt auf der linken Seite die Verteilung der berechneten relativen Teilchenanzahldichte am Beispiel des Einzeltropfens aus Abbildung 5.2. Auf der rechten Seite ist dieselbe Größe als Mittelwert über alle Tropfenaufnahmen dieser Serie für bereits überlagerte Tropfenschwerpunkte dargestellt.

Aus den genannten Gründen ist in der Dichteverteilung der Einzeltropfenmessung die Dichteänderung im Bereich des Tropfennachlaufs nur schemenhaft zu erkennen und von

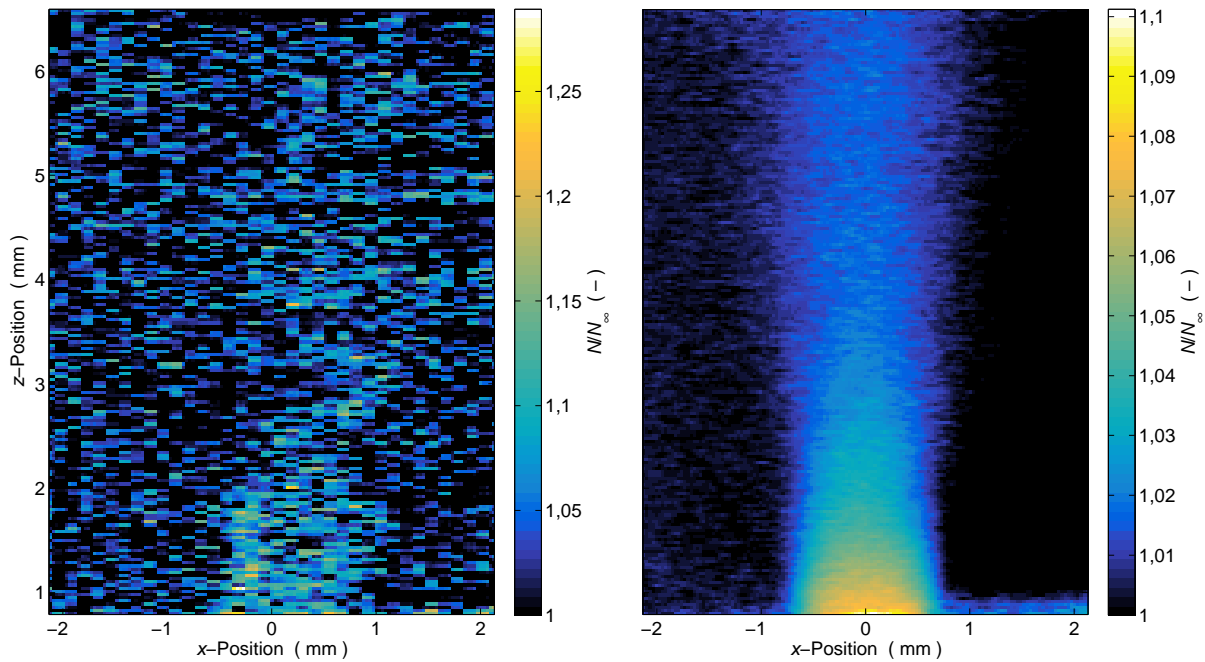


Abbildung 5.5: Berechnete Verteilung der Anzahldichte im Vergleich zur Umgebung (N/N_∞) eines Einzeltropfens (links) und die Verteilung des Mittelwerts dieser Größe über alle Tropfen der zugehörigen Serie (rechts) am Beispiel von Aceton-Tropfen bei $p = 60$ bar, $T = 533$ K und $T_T = 473$ K

starkem Rauschen überlagert. Erst wenn viele hundert Bilder einer Messserie (in diesem Fall 870 Einzeltropfenmessungen) konditioniert (d.h. anhand der Tropfenmittelpunkte räumlich überlagert) und anschließend gemittelt werden, lässt sich der beschriebene Anstieg der Dichte in den Messsignalen erkennen. Da der Laserlichtschnitt durch den Tropfennachlauf gebrochen wird (sogenanntes *beam-steering*), ist die Einstrahlungsenergie rechts des Nachlaufs leicht abgesenkt. Außerdem ist rechts des Tropfennachlaufs an der Bildunterkante ein leichter Anstieg der berechneten Anzahldichte zu erkennen. Bei näherer Untersuchung hat sich herausgestellt, dass dieser durch den scharfkantigen Abschnitt des Laserlichtschnitts entsteht. Deshalb werden für die Berechnung der Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Teilchenanzahldichte nur die Werte bis 0,5 mm rechts der Tropfenmitte verwendet.

Um aus den Messdaten eine Korrelation zwischen Konzentration und relativer Teilchenanzahldichte herauslesen zu können, bedarf es also der Bildung von Mittelwerten über viele Daten. Die folgende Methode hat sich als am besten geeignet erwiesen, um die Datenmenge zu reduzieren und dabei möglichst viel Informationsgehalt zu konservieren:

1. Sowohl die zeilenweise als auch die pixelweise berechneten Kraftstoffkonzentrationen werden in horizontaler Richtung über vier Pixel gebinnt (4×1 -Binning). Dies dient der Vermeidung von Fehlern aufgrund der unterschiedlichen Binnings zwischen Kraftstoff- und Stickstoffkanal.
2. Von jeder Tropfenmessung wird für jeden Bildpunkt ein Paar aus zeilenweise und pixelweise berechnetem Wert für die Kraftstoffkonzentration gebildet.

3. Diese Paare werden anhand der zeilenweise berechneten Konzentrationswerte in aufsteigender Reihenfolge sortiert, da diese, wie oben beschrieben, deutlich geringerem Rauschen unterliegen
4. Es werden Pakete von tausend benachbarten Paaren gebildet, deren zeilenweise Berechnete Konzentrationswerte sehr nah beieinander liegen.
5. Für jedes dieser Pakete wird der Mittelwert der zeilenweise und der pixelweise berechneten Konzentrationen gebildet.

Diese Mittelwerte beschreiben den Zusammenhang zwischen zeilenweise und pixelweise berechneten Kraftstoffkonzentrationen und nach Gleichung (5.18) auch zwischen Kraftstoffkonzentration und Teilchenanzahldichte. Abbildung 5.6 zeigt diese Korrelationen auf Basis der schon zuvor betrachteten Beispielserie von Aceton-Tropfen. Die im Diagramm als Messpunkte bezeichneten Daten stellen die Mittelwerte der beschriebenen Pakete aus 1000 Pixeln dar. Der roten Linie müssten die jeweiligen Messwerte folgen, wenn sie Anzahl-dichte konstant und damit die berechneten Konzentrationen gleich wären. Die Berechnung des ebenfalls eingezeichneten Fits wird im Folgenden erklärt.

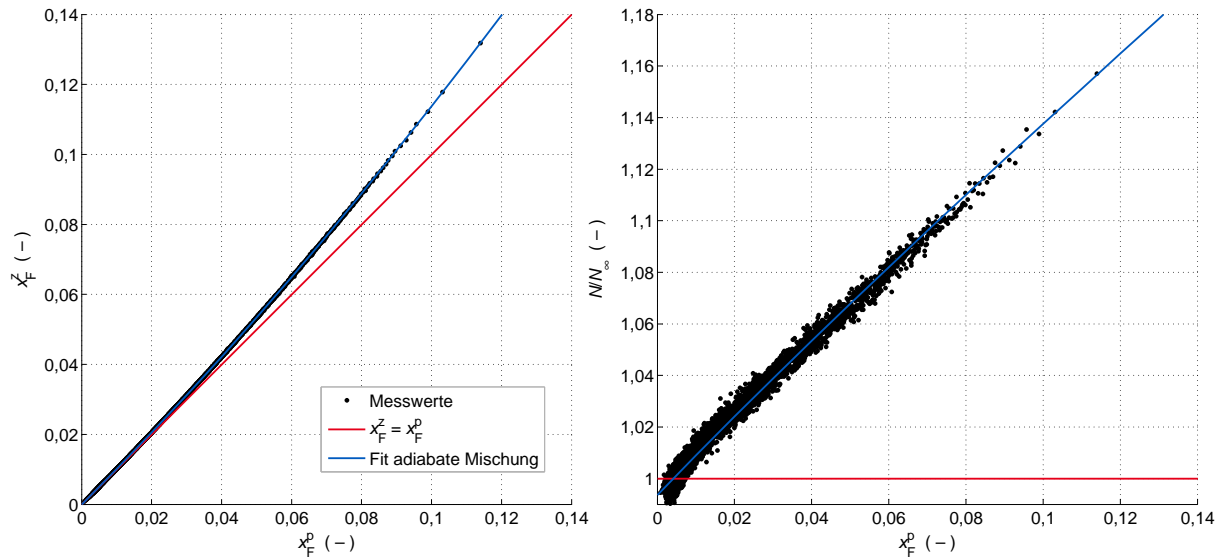


Abbildung 5.6: Korrelation der zeilenweise berechneten Kraftstoffkonzentration mit der pixelweise berechneten (links) die daraus resultierende Korrelation der relativen Teilchenanzahldichte mit der pixelweise berechneten Kraftstoffkonzentration (rechts) am Beispiel von Aceton-Tropfen bei $p = 60$ bar, $T = 533$ K und $T_T = 473$ K, Legende für beide Diagramme gültig

Auf der rechten Seite des Diagramms ist zu erkennen, dass die Messwerte nicht exakt dem Punkt (0|1) zustreben, sondern auf der horizontalen Achse leicht zu höheren Werten für x_F^P verschoben sind. Das liegt daran, dass die Kraftstoffkonzentration in der Kammer fernab des Tropfens nicht exakt gleich null ist. Da für die hohe Statistik eine hohe Wiederholrate der Experimente von etwa 2 Hz notwendig ist, sammelt sich in der Umgebung typischerweise etwa $x_F = 0,5\%$ Kraftstoff.

Modell adiabater Mischung

Bei der Betrachtung von Mischvorgängen zwischen flüssigem Kraftstoff und Umgebungsgas wird häufig angenommen, dass sich die Substanzen adiabat mischen, dass also die Enthalpie für jede Mischung der anteilmäßigen Mischung der Ausgangsenthalpien des reinen Kraftstoffs und der Gasumgebung entspricht. Die Enthalpie der Mischung h_m hängt also wie folgt von der Kraftstoffkonzentration x_F und den Enthalpien der Reinstoffe h_{N_2} und h_F vor dem Mischungsprozess ab:

$$h_m(x_F) = x_F h_F + (1 - x_F) h_{N_2} . \quad (5.19)$$

Diese Annahme ist gültig, wenn sich Konzentrations- und Temperaturverteilung nicht entmischen. Eine solche Entmischung könnte stattfinden, wenn die Mischung durch Diffusion dominiert ist und sich die Wärme- von der Stoffdiffusion deutlich unterscheidet. Anders ausgedrückt ist die Annahme adiabater Mischung dann gültig, wenn die Péclet-Zahl Pe und die Péclet-Zahl für den Stofftransport Pe' groß sind oder die Lewis-Zahl annähernd den Wert eins annimmt.

Die genannten dimensionslosen Kennzahlen sind definiert als

$$Pe = \frac{dv}{a} , \quad (5.20)$$

$$Pe' = \frac{dv}{D} \quad (5.21)$$

und

$$Le = \frac{a}{D} = \frac{\lambda}{Dc_p\rho} = \frac{Pe'}{Pe} \quad (5.22)$$

mit der charakteristischen Länge d , der Anströmgeschwindigkeit v , der Temperaturleitfähigkeit a , dem Diffusionskoeffizienten D , der Wärmeleitfähigkeit λ , der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ .

Die Péclet-Zahlen beschreiben das Verhältnis zwischen konvektivem und diffusivem Transport. Eine von Konvektion dominierte Strömung hat somit eine Péclet-Zahl über eins. Die Lewis-Zahl beschreibt hingegen das Verhältnis zwischen thermischer und stofflicher Diffusion. Hat die Lewis-Zahl den Wert eins, so diffundieren Konzentrations- und Temperaturgradienten gleich schnell.

Für die untersuchten Einzeltropfen mit einem typischen Durchmesser von 1 mm (charakteristische Länge) und einer Fallgeschwindigkeit von 0,5 m/s (Anströmgeschwindigkeit) ergeben sich für die dimensionslosen Kennzahlen die Werte

$$Pe = 454 , \quad Pe' = 833 \quad \text{und} \quad Le = 1,8 . \quad (5.23)$$

Dabei wurden die Temperaturleitfähigkeit $a = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ aus REFPROP [45] und der Diffusionskoeffizient $D = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (Selbstdiffusion von reinem Stickstoff) aus der persönlichen Kommunikation mit Prof. Vrabec verwendet. Diese Stoffwerte gelten für Stickstoff bei 60 bar und 550 K. Die Temperaturleitfähigkeit und der Diffusionskoeffizient

steigen mit der Temperatur und sinken mit steigendem Druck. Die höchsten im Rahmen der Tropfenexperimente zu erwartenden Werte sind somit bei 20 bar und 550 K zu erwarten und betragen $a = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ [45] und $D = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (abgeschätzt aus den Werten für 10 bar und 60 bar). Die Péclet-Zahlen liegen damit im gesamten System über 100, und bei niedrigeren Péclet-Zahlen nähert sich die Lewis-Zahl dem Wert 1. Da in den Raman-Messungen immer Stickstoff als Umgebungsgas verwendet wird und extreme Abweichungen der Diffusionskoeffizienten der Kraftstoffe untereinander nicht zu erwarten sind, ist davon auszugehen, dass die Annahme adiabater Mischung in der Gasphase um den Tropfen herum gerechtfertigt ist.

Berechnung der Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur

Die Annahme adiabater Mischung soll nun verwendet werden, um anhand der Messdaten für die Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Teilchenanzahldichte die Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur zu berechnen.

Die Enthalpien der Reinstoffe sind Funktionen von Druck und Temperatur. Der Druck im gesamten System wird mit dem Wert des gemessenen Kammerdrucks als konstant angenommen. Die Ausgangstemperatur des reinen Stickstoffs wird mit der gemessenen Kammertemperatur gleichgesetzt. Somit ist die Enthalpie des reinen Stickstoffs vor dem Mischprozess vollständig bestimmt.

Die Temperatur des Tropfengenerators wird auf einen eingestellten Wert geregelt. Ob die Temperatur des reinen Kraftstoffs tatsächlich dieser Temperatur entspricht, ist nicht bekannt. Im Verlauf des freien Falls kann sich der Tropfen weiter aufheizen oder abkühlen. Wie oben beschrieben, ist aus den Messdaten die Korrelation zwischen der Kraftstoffkonzentration und der relativen Anzahldichte für stark verdünnten Kraftstoffdampf bekannt. Das Modell der adiabaten Mischung zwischen flüssigem Kraftstoff und Umgebung ermöglicht unter Zuhilfenahme einer Realgasgleichung ebenfalls die Berechnung der Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und relativer Anzahldichte für bekannte Startbedingungen.

Als thermische Zustandsgleichung wird die Virialgleichung (2.19) mit den Parametern aus Abschnitt 3.3 verwendet. Die Ansatzfunktion zur Berechnung der Enthalpie mithilfe der Virialgleichung lautet nach Poling et al. [65]:

$$\frac{h^{\text{ig}} - h}{RT} = - \left(\frac{B - T \frac{dB}{dT}}{v} \right) - \left(\frac{2C - T \frac{dC}{dT}}{2v^2} \right). \quad (5.24)$$

Sie beschreibt die Abweichung der realen Enthalpie h von der Enthalpie des selben Stoffes oder Gemisches, wenn es sich als ideales Gas verhielte (h^{ig}) in Abhängigkeit der Temperatur T , des molaren Volumens v , der temperaturabhängigen Virialkoeffizienten B und C und ihren Ableitungen nach der Temperatur.

Die Enthalpie wird für jeden Kraftstoff in Mischung mit Stickstoff in Abhängigkeit der Stoffzusammensetzung, der Temperatur und des Drucks mit der Ansatzfunktion (5.24) für die Virialgleichung berechnet und tabelliert. Als Startwert für die Kraftstoffenthalpie wird

für die Kammertemperatur und den Kammerdruck die Enthalpie von reinem Kraftstoff aus einer Tabelle interpoliert (Daten aus REFPROP [45] zusammengestellt).

Nun kann auf Basis dieses Startwerts für jede Kraftstoffkonzentration die Anzahldichte relativ zur Anzahldichte in ausreichender Entfernung zum Tropfen (N/N_∞) berechnet werden. Mit dieser Korrelation auf Basis des adiabaten Mischungsmodells wird zu jedem Wert für x_F^p ein theoretischer Wert für die relative Anzahldichte berechnet und mit dem zugehörigen Messwert für N/N_∞ verglichen. Mithilfe der MATLAB-Funktion *nlinfit* zur nichtlinearen Regression wird die Kraftstoffenthalpie so variiert, dass die Summe der Fehlerquadrate zwischen berechneten und gemessenen Werten für N/N_∞ minimiert wird. Das Ergebnis ist die theoretische Enthalpie für reinen Kraftstoff h_F . Mit diesem Wert definiert das Modell der adiabaten Mischung über die Virialgleichung eine feste Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur.

Um die Qualität des Modells und des resultierenden Fits darzustellen, ist dieser in Abbildung 5.6 für die betrachtete Beispielserie eingezeichnet. Wie zuvor beschrieben streben die Messwerte nicht auf den Punkt (0|0) zu. Deshalb wird bei der oben beschriebenen Berechnung des Fits angenommen, dass N_∞ nicht der theoretischen Anzahldichte von reinem Stickstoff entspricht, sondern der Anzahldichte für die fernab des Tropfens gemessene Kraftstoffkonzentration $x_{F,\infty}$. Deshalb verläuft auch die Kurve des Fits im rechten Diagramm von Abbildung 5.6 nicht durch den Punkt (0|1), sondern durch den Punkt ($x_{F,\infty}$ |1).

Als Sensitivitätstest wurde dieselbe Berechnung mit einem Interaktionsparameter k_{ij} von 0,1 statt dem Literaturwert von 0,142 durchgeführt. Dabei wurde die Änderung des Parameters k_{ij} nicht nur bei der Berechnung des Fits sondern auch bei der Tabellierung der Enthalpiedaten berücksichtigt. Die resultierende Fitkurve zeigt keine sichtbare Abweichung von der in Abbildung 5.6 dargestellten. Relevanter ist der Einfluss dieser Parametervariation auf die berechnete Temperatur bei einer festen Kraftstoffkonzentration. Die berechneten Temperaturen für diese Beispielserie bei der Referenzkonzentration $x_F = 0,1$ betragen 477,2 K für $k_{ij} = 0,142$ und 477,8 K für $k_{ij} = 0,1$. Diese Abweichung ist so gering, dass davon ausgegangen wird, dass die Abschätzung des Interaktionsparameters für die Mischung von Diethylether und Stickstoff aus Abschnitt 3.3.3 ausreichend genau ist.

Aus der Korrelation zwischen Konzentration und Temperatur ergibt sich eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der Gültigkeit des Modells adiabater Mischung. Sie basiert auf der Berechnung der genannten Korrelation unter der ausschließlichen Verwendung von Bildpunkten in unterschiedlichen Abständen zum Tropfenschwerpunkt. Dieser Methode liegt die Annahme zu Grunde, dass die Zeit, die zwischen der Entstehung eines Gemisches im Tropfennachlauf und dem Zeitpunkt der Messung vergangen ist, eine deutliche Korrelation mit dem Abstand zum Tropfen aufweist.

Für diese Überprüfungsmethode wird die Korrelation zwischen Konzentration und Anzahldichte in unterschiedlichen vertikalen Entfernungen zum Tropfen z/d mit dem Tropfendurchmesser d berechnet und die resultierenden Temperaturen für eine feste Konzentration (hier $x_F = 0,1$) verglichen. So kann überprüft werden, ob im gegebenen zeitlichen Rahmen für das gesamte Messvolumen eine feste Korrelation zwischen der Kraftstoff-

konzentration und der Teilchenanzahldichte bzw. der Temperatur herrscht. Das Ergebnis dieser Überprüfung wird in Abschnitt 7.1.2 vorgestellt.

Unter der Voraussetzung, dass keine systematische Abweichung zwischen den berechneten Temperaturen in unterschiedlichen Abständen zum Tropfen besteht, kann eine Korrelation für alle Abstände zum Tropfen im Bild berechnet werden, die dann für alle Tropfenereignisse eines Betriebspunktes gültig ist. Diese feste Korrelation ermöglicht

1. die Korrektur der Kraftstoffkonzentrationen auf Basis der zeilenweisen Berechnungsmethode und
2. die Zuordnung einer festen Temperatur zu jeder Kraftstoffkonzentration.

Der zweite Aspekt ermöglicht die Darstellung der Temperatur- neben der Konzentrationsverteilung am Einzeltropfen ebenso wie an Mittelwerten über vollständige Tropfenserien an einem Betriebspunkt.

Zusammenfassung der Auswerteschritte

1. Entzerrung und räumliche Überlagerung der Einzelbilder mithilfe der Targetaufnahmen
2. Weißbildkorrektur der Messaufnahmen
3. Auswahl der für die Tropfenerkennung verwendbaren Messungen
4. Detektion der Tropfenkonturen
5. Fit der Tropfenkonturen mit Ellipsenform
6. Berechnung aller tropfenbezogenen Daten
7. Auswahl der für die weiteren Schritte verwendbaren Messungen
8. Übereinanderlegung aller verbliebenen Messaufnahmen jedes Kanals
9. Berechnung der Kraftstoffkonzentrationsverteilungen $x_{F,ij}^z$ und $x_{F,ij}^p$
10. Bildung von Paaren aus $x_{F,ij}^z$ und $x_{F,ij}^p$ für jeden Bildpunkt jeder verwendbaren Einzeltropfenmessung im relevanten Bildbereich
11. Aufsteigende Sortierung dieser Wertepaare nach dem Wert für $x_{F,ij}^z$
12. Bündelung der Paare zu Paketen von je 1000 Werten
13. Mittelung der Werte für $x_{F,ij}^z$ und $x_{F,ij}^p$ jedes Pakets
14. Berechnung der Korrelation zwischen x_F^p und $\frac{N}{N_\infty}$ für jedes Paket nach der Gleichung $N/N_\infty = x_F^z/x_F^p$
15. Berechnung des Startwertes für die Kraftstoffenthalpie für die Kammertemperatur T aus der Tabelle für die reale Enthalpie des reinen Kraftstoffs
16. Fit der Korrelation zwischen den Mittelwerten für $x_{F,ij}^p$ und $\frac{N}{N_\infty}$ mit der Virialgleichung
17. Berechnung der Zuordnung Kraftstoffkonzentration zu Temperatur

18. Korrektur der Konzentrationsverteilungen auf Basis der zeilenweisen Verrechnung $x_{F,ij}^z$
19. Umrechnung der Molenbrüche $x_{F,ij}^z$ und $x_{F,ij}^p$ zu Massenbrüchen $w_{F,ij}^z$ und $w_{F,ij}^p$ mit Gleichung (2.27)

5.3 Absorption von flüssigem Aceton

Die Absorption von flüssigem Aceton wird auf zwei unterschiedliche Arten gemessen, die verschiedene Auswertemethoden erfordern. Messungen des Absorptionsquerschnitts mit einer hohen Zahl spektraler Messpunkte werden mit einem Transmissionsspektrometer durchgeführt, wohingegen druck- und temperaturabhängige Absorptionsquerschnitte von flüssigem Aceton für einzelne Wellenlängen aus räumlich aufgelösten Fluoreszenzmessungen gewonnen werden.

5.3.1 Daten des Transmissionsspektrometers

Jeder gemessene Transmissionsgrad bei einer Wellenlänge wird zunächst durch die Quadratwurzel des Messwerts für die gleiche Wellenlänge an der leeren Küvette geteilt und anschließend mit der Gleichung

$$\sigma_{\text{abs}} = -\frac{\ln T}{N_{\text{abs}} l} \quad (5.25)$$

mit der Absorberzahldichte N_{abs} und der Schichtdicke l in einen Absorptionsquerschnitt umgerechnet.

5.3.2 Fluoreszenzdaten

Um aus dem Verlauf des Fluoreszenzsignals entlang der Laserausbreitungsrichtung den Absorptionsquerschnitt berechnen zu können, muss zunächst sichergestellt sein, dass das Fluoreszenzsignal im gesamten Energiebereich linear mit der Laserenergie skaliert. Dass diese Voraussetzung erfüllt ist, wird in Abschnitt 6.4.2 gezeigt.

Zunächst werden alle 100 Messaufnahmen gemittelt und ein mittleres Dunkelbild aus ebenfalls 100 Dunkelbildaufnahmen abgezogen. Das Ergebnis sind gemittelte Fluoreszenzbilder.

Ein Beispiel für eine solche Fluoreszenzmessaufnahme ist in Abbildung 5.7 auf der linken Seite dargestellt. Der Laserstrahl tritt von links durch das Spezial-Laserfenster ein, das bis in den durch die Kamera einsehbaren Bereich ragt. Das Laserfenster ist schraffiert dargestellt. Zusätzlich ist der Bereich, in dem das Signal ausgewertet wird, die sogenannte Region of Interest (ROI) eingezeichnet.

Das Signal wird zunächst in der ROI entlang der y -Achse aufsummiert. Anschließend lässt es sich, wie in Abbildung 5.7 auf der rechten Seite dargestellt, über die x -Position

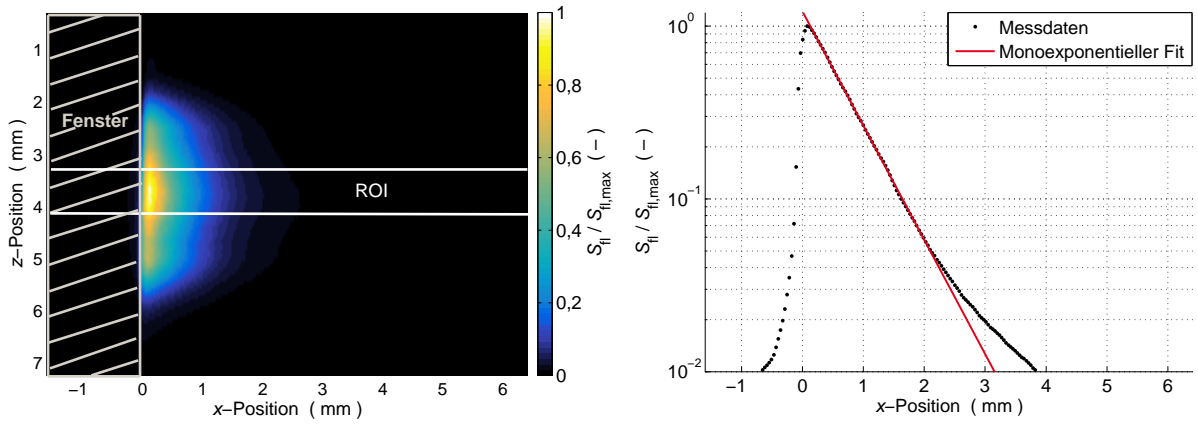


Abbildung 5.7: Fluoreszenzsignal relativ zum Maximalwert zweidimensional mit Skizzierung der Region of Interest (ROI) und des Laserfensters (links), über die y -Achse aufsummiert mit monoexponentiellem Fit (rechts)

auftragen. Anschließend wird an die Werte, deren Signal zwischen 10 % und 80 % des Maximalwertes liegen, eine monoexponentielle Ansatzfunktion der Form

$$S_{fl}(x) = ke^{-\alpha x} \quad (5.26)$$

angefittet. Die frei wählbaren Parameter dieser Funktion sind der Vorfaktor k und der Absorptionskoeffizient α . Dadurch liegt der Absorptionskoeffizient direkt als Ergebnis des Fits vor und kann mithilfe von Gleichung (2.41) in den Absorptionsquerschnitt σ_{abs} umgerechnet werden.

Die Messung der Absorptionsquerschnitte anhand von Fluoreszenzdaten setzt große Sorgfalt voraus und kann bei handwerklichen Fehlern leicht zu falschen Ergebnissen führen. Den Ergebnissen auf Basis dieser Messmethode wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch vertraut, da sie sich, wie in Abschnitt 6.3.1 gezeigt, in Einklang mit eigenen Messdaten auf Basis der Transmissionsmessung und mit Messdaten aus der Literatur befinden.

5.4 Laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Die Messdaten der LIFP liegen als zweidimensionale Bilddaten vor. Von diesen Messaufnahmen wird zunächst ein mittleres Dunkelbild abgezogen, das pixelweise als arithmetisches Mittel von 100 Dunkelbildern berechnet wird. Im nächsten Schritt wird der Bereich des höchsten Signals gesucht und über eine Pixelanzahl aufsummiert, die im Messvolumen in etwa einem Bereich von $1 \times 1 \text{ mm}^2$, also in etwa der Fläche eines typischen Acetontropfens mit dem in dieser Arbeit verwendeten Tropfengenerator entspricht. Über diesen Bereich wird das Signal in jedem Bild aufsummiert. Anschließend werden gegebenenfalls noch Mittelwert und Standardabweichung über alle Einzelmessungen berechnet.

Kapitel 6

Voruntersuchungen und Kalibrierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an homogenen Gasmischungen aus Kraftstoff und Stickstoff (gegebenenfalls mit bis zu 5 % Sauerstoff) und von reinem, flüssigen Aceton vorgestellt. Die Abschnitte sind nach den Messtechniken gegliedert.

6.1 Spektral aufgelöste Raman-Messungen

Bei den spektral aufgelösten Raman-Messungen handelt es sich um Voruntersuchungen für die bildgebende Raman-Spektroskopie, deren Versuchsplanung auf den Erkenntnissen aus der Messung der Raman-Spektren beruht. Darüber hinaus dienen die Raman-Spektren dem besseren Verständnis der Mechanismen, die der Messmethode zugrunde liegen.

6.1.1 Stickstoff und Aceton

Beobachtungen zum Schwellwert für laserinduzierte Durchbrüche

Je nach den eingestellten Bedingungen im Messvolumen ist es aufgrund von laserinduzierten Durchbrüchen nicht immer möglich, die volle Laserpulsenergie von 750 mJ (maximale Leistungsdichte: 17 GW/cm^2) zu verwenden. In reinem Stickstoff bei Raumtemperatur sind bei dieser Pulsenergie ab 15 bar Durchbrüche zu beobachten, die zwischen 40–58 bar nicht mehr auftreten. Die Abnahme der Grenzfeldstärke für die Erzeugung eines laserinduzierten Durchbruchs mit steigendem Druck ist vielfach in der Literatur dokumentiert (z. B. [63, 72, 104]). Auch die Ausbildung eines Minimums bei hohen Drücken, über dem die Durchbruchschwelle wieder steigt, wurde von Gill und Dougal [26] unter anderem in Stickstoff experimentell nachgewiesen. Der Druck, bei dem dieses Minimum zu beobachten ist, lässt sich jedoch nur schwer vergleichen, da dieser stark von der Wellenlänge abhängt (vergleiche [31]) und auch der zeitliche Verlauf der Laserpulsleistung eine Rolle spielen kann.

Die Durchbruchschwelle ist besonders stark von der Stoffzusammensetzung im Messvolumen abhängig. Bei Messungen mit einer Mischung aus 20 % Stickstoff und 80 % Aceton bei 508 K ist ein kontinuierliches Sinken der Durchbruchschwelle mit steigendem Druck bis 55 bar auf etwa 200 mJ/Puls (maximale Leistungsdichte: $4,5 \text{ GW/cm}^2$) zu beobachten.

Spektren von Stickstoff und Aceton

Die Filter für Stickstoff und die kohlenwasserstoffbasierten Kraftstoffe wurden anhand der Spektren von Mischungen aus Stickstoff und Aceton ausgewählt. Abbildung 6.1 zeigt das Raman-Spektrum der homogenen Gasmischung von 60 % Stickstoff und 40 % Aceton (in Molanteilen) bei 12 bar und 353 K. Die Spektren sind über die Wellenlänge λ (untere Achsenbeschriftung) und den Betrag der Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ (obere Achsenbeschriftung) aufgetragen.

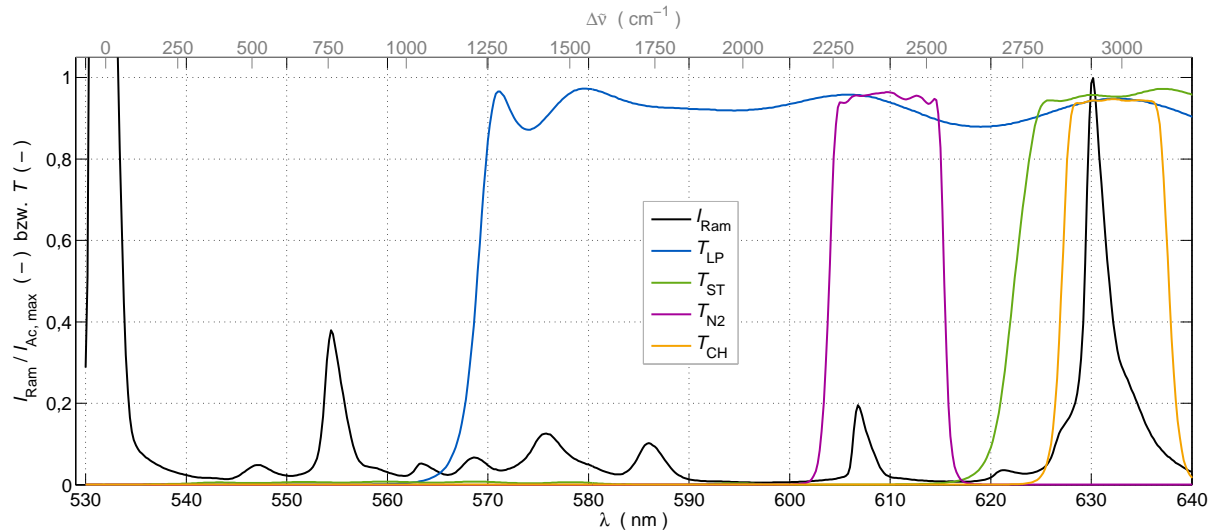


Abbildung 6.1: Raman-Spektrum von gasförmigem Stickstoff und Aceton (I_{Ram}) und Transmissionskurven des Langpassfilters (T_{LP}), des Strahlteilers (T_{ST}) und der Filter für Stickstoff (T_{N_2}) und Kraftstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis (T_{CH})

Bei 532 nm ist das Rayleigh-Signal zu erkennen, das trotz des verwendeten Orange-Glas-Filters deutlich stärker ist, als die Raman-Signale. Die Intensität des Raman-Spektrums ist normiert auf die höchste Intensität der stärksten Aceton-Bande bei 630 nm. Bei dieser Bande handelt es sich um die C-H-Streckschwingung. Die Raman-Bande von Stickstoff ist bei 607 nm zu finden. Ihre maximale Intensität beträgt nur ein Fünftel der Intensität des Aceton-Peaks. Über die jeweilige Bande aufsummiert und um die unterschiedliche Konzentration korrigiert beträgt das Signalverhältnis $I_{\text{int,Ac}}/I_{\text{int,N}_2} = 12,2$. Zwischen 540 und 590 nm sind weitere Raman-Banden des Acetons zu erkennen, die durch die Filter für die bildgebende Raman-Spektroskopie jedoch nicht mit einbezogen werden können.

Filterauswahl

Neben dem Raman-Spektrum sind auch die Transmissionskurven des Langpassfilters T_{LP} , des Strahlteilers T_{ST} , sowie der Filterkombinationen für Stickstoff T_{N_2} und die C-H-Kraftstoffe T_{CH} eingezeichnet. Die Filter sind mit dem Ziel ausgewählt worden, die Transmission des jeweiligen Signals für beide Kanäle zu maximieren und das Übersprechen zwischen den Kanälen zu minimieren. T_{N_2} und T_{CH} zeigen bereits die Transmission der jeweiligen Kombination aus zwei Bandpassfiltern. Bei der Transmissionskurve des

Strahlteilers handelt es sich um eine Herstellerangabe, bei den Daten für die Filter um Messwerte eines UV-VIS-Transmissionsspektrometers (Shimadzu, uv-2450), gemessen im Rahmen dieser Arbeit.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in diesem Diagramm die Transmissionskurve des Strahlteilers T_{ST} nur für den mittleren Einfallswinkel von $46,5^\circ$ eingezeichnet. Die Wellenlänge, bei der 50 % des Lichts transmittiert wird, verschiebt sich mit steigendem Einfallswinkel jedoch zu kürzeren Wellenlängen und umgekehrt. Der Strahlteiler ist wie die anderen Filter in einem Bereich positioniert, in dem die Rauminformation aus dem Messvolumen durch den Strahlwinkel zur optischen Achse repräsentiert wird. Mit anderen Worten: Nur das Licht, das exakt aus der Bildmitte stammt, verläuft in diesem Bereich achsparallel. Je weiter das Licht aus dem Randbereich des Messvolumens stammt, desto größer ist im Bereich des Strahlteilers sein Winkel zur optischen Achse. Erst die Objektive direkt vor den Kameras wandeln die Winkel- wieder in Ortsinformationen auf dem Kamerasensor. Die maximale Winkelabweichung zwischen einem Strahl vom linken oder rechten Bildrand zur optischen Achse beträgt etwa $2,5^\circ$. Stünde der Strahlteiler in einem Winkel von 45° zur optischen Achse, so wäre die Filterkurve für Strahlen mit einem Einfallswinkel von $42,5^\circ$ so weit verschoben, dass sie einen großen Teil des Kraftstoffsignals abschneiden würde. Deshalb wird der Strahlteiler für die kohlenwasserstoffbasierten Kraftstoffe unter einem Winkel von $46,5^\circ$ zur optischen Achse eingebaut. Der vertikale Winkel zur optischen Achse spielt eine untergeordnete Rolle, da der Strahlteiler so aufgebaut ist, dass der einfallende und der ausfallende achsparallele Strahl eine horizontale Ebene aufspannen.

Aufgrund des Einbauwinkels des Strahlteilers von $46,5^\circ$ steht die optische Achse der Stickstoffkamera bei den Experimenten mit Kraftstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis nicht im rechten Winkel zur optischen Achse der Kraftstoffkamera, sondern in einem Winkel von 87° .

Überprüfung der Linearität mit Konzentration und Laserenergie

Zur Abschätzung der Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie unter den hier relevanten Bedingungen ist die Linearität der Raman-Signale mit den Stoffkonzentrationen und der Laserenergie an den spektral aufgelösten Daten überprüft worden. Dabei konnten keine systematischen Abweichungen von einem linearen Verhalten festgestellt werden.

Die Ergebnisse werden hier nicht detailliert gezeigt, da vergleichbare Untersuchungen auch mit dem Messsystem für die bildgebende Raman-Spektroskopie durchgeführt wurden, mit dem in dieser Arbeit alle quantitativen Konzentrationsmessungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse für die Linearitätsuntersuchung mit diesem System werden in Abschnitt 6.2.3 vorgestellt.

Spektren von *n*-Hexan, *n*-Heptan und Diethylether

Da sich herausgestellt hat, dass sich diese Filterkombination gleichermaßen für die Messungen mit *n*-Hexan, *n*-Heptan und Diethylether eignet, sind deren Spektren nicht eigens vermessen worden.

Stephenson [85] hat die Spektren mehrerer Alkane vermessen. Für den C-H-Bereich um 2900 cm^{-1} ergeben sich für *n*-Hexan zwei Peaks mit einem Abstand von etwa 80 cm^{-1} , was bei Anregung mit 532 nm etwa 3 nm entspricht. Da sich die Spektren von *n*-Butan, *n*-Pentan und *n*-Hexan in diesem Bereich qualitativ kaum unterscheiden, ist davon auszugehen, dass dies auch für das Raman-Spektrum von *n*-Heptan gilt.

6.1.2 Fluorketon

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messergebnisse stammen von Messungen an flüssigem FK-5-1-12 und von flüssigem Aceton zum quantitativen Vergleich.

Spektrum von FK-5-1-12 im Vergleich mit Aceton

Abbildung 6.2 zeigt das Raman-Spektrum von reinem, flüssigen FK-5-1-12 im Vergleich zum Raman-Spektrum von reinem, flüssigen Aceton. Beide Spektren sind mit demselben Aufbau gemessen worden. Die Spektren sind um die unterschiedlichen Anzahldichten der beiden Flüssigkeiten korrigiert, um ein Signal pro Molekül zu erhalten. Zwar hat das Fluorketon auf die Masse bezogen etwa die doppelte Dichte, doch aufgrund seiner mehr als fünfmal größeren Molmasse weist es in flüssiger Form eine deutlich geringere Anzahldichte auf.

Wird das Signal von Aceton im Bereich um 2900 cm^{-1} und von Fluorketon zwischen 250 und 1900 cm^{-1} aufsummiert, ergibt sich das Signalverhältnis $I_{\text{int,Ac}}/I_{\text{int,FK}} = 1,51$.

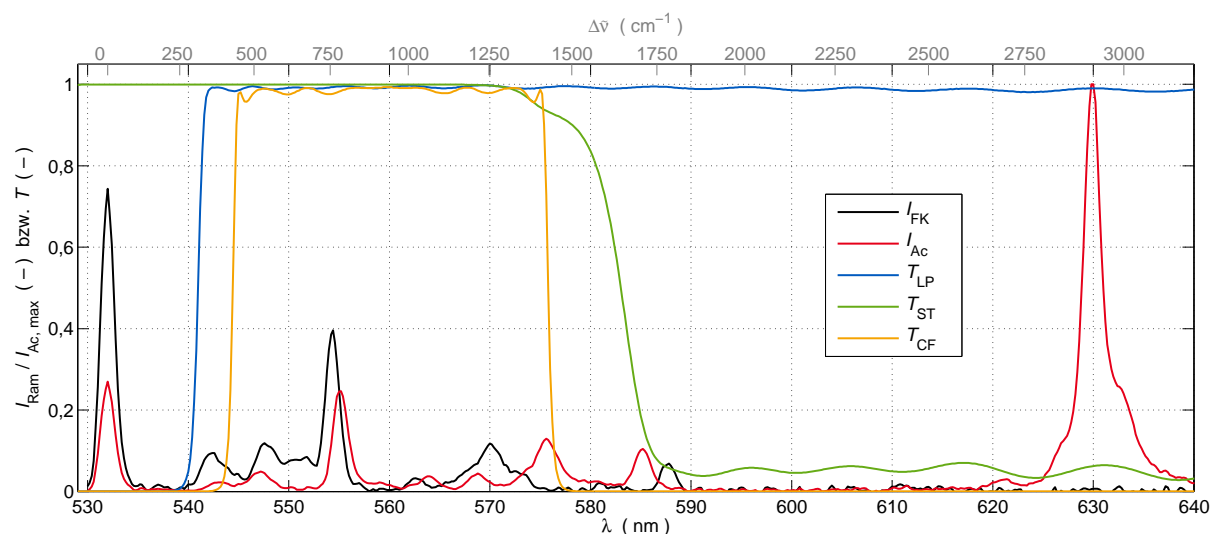


Abbildung 6.2: Raman-Spektrum von flüssigem FK-5-1-12 (I_{FK}) und flüssigem Aceton (I_{Ac}), Transmissionskurven des Langpassfilters (T_{LP}), des Strahlteilers (T_{ST}) und des Filters für Fluorketon (T_{FK})

Filterauswahl

Um das Raman-Signal von FK-5-1-12 voll ausnutzen zu können, ist die Verwendung eines Langpassfilters mit besonders steiler Flanke notwendig. Der Langpassfilter, dessen Transmissionskurve hier eingezeichnet ist, wurde bereits bei der Messung dieses Spektrums verwendet. Der verhältnismäßig hohe Signalanteil bei 532 nm ist aber wohl nicht dem Filter zuzuschreiben, sondern dem in diesem Versuch besonders starken Streulicht.

Bei der Transmissionskurve des Strahlteilers handelt es sich um eine Herstellerangabe, bei den Daten für die Filter um Messwerte eines UV-VIS-Transmissionsspektrometers (Shimadzu, uv-2450), gemessen im Rahmen dieser Arbeit.

Der Strahlteiler für die Trennung des Fluorketon- vom Stickstoffsignal weist die gleiche Winkelabhängigkeit auf, wie sie oben für den Strahlteiler zwischen Stickstoff und kohlenwasserstoffbasiertem Kraftstoff beschrieben ist. In diesem Fall stellt der 45°-Einfallswinkel einen sinnvollen Kompromiss dar, da von der Trennwellenlänge genug Abstand sowohl zum Signal von Stickstoff als auch von FK-5-1-12 vorliegt.

6.2 Bildgebende Raman-Spektroskopie

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse stammen aus den Kalibriermessungen der bildgebenden Raman-Spektroskopie. Während die räumliche Auflösung des Messsystems aus Targetaufnahmen bestimmt wird, werden die Betrachtungen der Raman-Querschnitte, der Linearität mit der Laserenergie, des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Dichte anhand der Daten zur quantitativen Kalibration vorgenommen.

6.2.1 Räumliche Auflösung

Die räumliche Auflösung im Messvolumen wird in der Bildtiefe (y -Achse) durch die Dicke des Lasersheets im Messvolumen zu 80 μm festgelegt. Die optische Auflösung in der Bildebene beträgt für beide Kanäle etwa 45 μm . Dies gilt im Bereich der Schärfentiefe von etwa 200 μm . Zur Bestimmung dieser Werte wurde ein Target zur Auflösungsbestimmung (1951 USAF resolution test chart) in verschiedenen Positionen in, vor und hinter der Schärfenebene aufgenommen. Die Werte für die Schärfe entsprechen dem Linienabstand des feinsten Streifenmusters, das mit einem Kontrast von mindestens 50 % aufgelöst wird.

Die räumliche Diskretisierung der Kraftstoffkamera wurde in Abschnitt 4.3.2 theoretisch zu 15,35 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$ bestimmt. Nach der räumlichen Kalibrierung auf Grundlage der Targetaufnahmen beträgt sie etwa 15 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$. Da die Kamera mit einem 2×2-Hardware-Binning betrieben wird, ergibt sich eine räumliche Diskretisierung von 30 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$. Sie liegt unter der oben angegebenen optischen Auflösung. Die Gesamtauflösung kann also mit etwa 45 μm angenommen werden.

6.2.2 Betrachtung der Raman-Querschnitte

Aus den Kalibrationskonstanten lassen sich auch integrale Raman-Streuquerschnitte berechnen. Es gilt zu bedenken, dass die Übertragungsfunktionen der Filter dabei großen Einfluss haben. Nach den Messungen mit Aceton wurde eine Abschätzung der Raman-Signale im Bereich um 2900 cm^{-1} verschiedener kohlenwasserstoffbasierter Kraftstoffe vorgenommen. Für die Signalabschätzung wurde die Anzahl der C-H-Bindungen im jeweiligen Kraftstoffmolekül herangezogen. In erster Näherung wurde angenommen, dass das Raman-Signal linear von der Anzahl der Bindungen abhängt. Diese Abschätzung wurde bei der Entscheidung, welche Kraftstoffe zum Einsatz kommen sollten, berücksichtigt.

In Tabelle 6.1 sind für alle verwendeten Kraftstoffe ihre gefitteten Kalibrierkonstanten k_1 und k_2 , die Anzahl ihrer C-H-Bindungen, die Anzahl ihrer C-H-Bindungen im Verhältnis zu Methan und das Verhältnis der Kalibrierkonstanten zur Kalibrierkonstanten von Methan angegeben. Wie sich herausstellt, hängt der Wert der Kalibrierkonstanten in guter Näherung linear von der Anzahl der C-H-Bindungen ab. Die größte Abweichung weist mit etwa 5 % die Kalibrierkonstante von *n*-Heptan auf.

Tabelle 6.1: Kalibrierkonstanten k_1 und k_2 , Anzahl der C-H-Bindungen N_{CH} , Anzahl der C-H-Bindungen im Verhältnis zu Methan $N_{\text{CH}}/N_{\text{CH,CH}_4}$, Verhältnis der Kalibrierkonstanten zu der von Methan $k_1/k_{1,\text{CH}_4}$ und Verhältnisse der integralen Raman-Streuquerschnitte für die verwendeten Kraftstoffe $\sigma_{\text{int,F}}/\sigma_{\text{int,N}_2}$

Stoff	k_1	k_2	N_{CH}	$\frac{N_{\text{CH}}}{N_{\text{CH,CH}_4}}$	$\frac{k_1}{k_{1,\text{CH}_4}}$	$\frac{\sigma_{\text{int,F}}}{\sigma_{\text{int,N}_2}}$ diese Arbeit	Steph. [85]
Methan	6,18	0,163	4	1	1	8,0	11,0
Aceton	9,45	0,104	6	1,5	1,53	12,2	
<i>n</i> -Hexan	22,40	0,389	14	3,5	3,62	28,9	46,0
<i>n</i> -Heptan	26,00	0,557	16	4	4,21	33,6	
Diethylether	15,71	0,329	10	2,5	2,54	20,3	
FK-5-1-12	6,21	0,190			1,00	8,1	

Aus den in Abschnitt 6.1 berechneten Verhältnissen zwischen den integralen Raman-Signalen zweier Substanzen lassen sich Verhältnisse ihrer integralen Raman-Streuquerschnitte ableiten. So entspricht auch das Verhältnis der integralen Streuquerschnitte für Aceton und Stickstoff, der in der Literatur meist als Vergleichsstoff verwendet wird, $\sigma_{\text{int,Ac}}/\sigma_{\text{int,N}_2} = 12,2$. Außerdem lässt sich mit diesem Wert und dem Verhältnis der integralen Raman-Signale von Aceton und FK-5-1-12 $I_{\text{int,Ac}}/I_{\text{int,FK}} = 1,51$ auch das Verhältnis der integralen Streuquerschnitte zwischen FK-5-1-12 und Stickstoff zu $\sigma_{\text{int,FK}}/\sigma_{\text{int,N}_2} = 8,1$ berechnen. Dabei gilt, dass diese relativen Streuquerschnitte das Raman-Signal für jeden Kraftstoff jeweils in dem Bereich wiedergeben, in dem er das stärkste Raman-Signal aufweist. Besonders die kohlenwasserstoffbasierten Kraftstoffe weisen über ihr gesamtes Raman-Spektrum integriert deutlich höhere Streuquerschnitte im Vergleich zu Stickstoff auf.

Die Verhältnisse der Streuquerschnitte der anderen Kraftstoffe im Vergleich zu Stickstoff lassen sich aus dem Verhältnis ihrer Kalibrierkonstanten k_1 zur Kalibrierkonstanten von Aceton und dem Verhältnis der integralen Raman-Streuquerschnitte von Aceton und Stickstoff $\sigma_{\text{int,Ac}}/\sigma_{\text{int,N}_2}$ berechnen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Im Vergleich zu diesen Daten sind auch die Raman-Streuquerschnitte aus der Arbeit von Stephenson [85] für Methan und *n*-Hexan aufgetragen. Auch Stephenson integriert die Raman-Streuquerschnitte für Methan und *n*-Hexan nur über den Bereich bei 2900 cm^{-1} . Der angegebene Wert für den Streuquerschnitt von Methan im Verhältnis zu Stickstoff erscheint sehr hoch im Vergleich zu anderen Literaturwerten. In der Arbeit von Fenner et al. [22] werden für das Verhältnis zwischen den Raman-Streuquerschnitten von Methan und Stickstoff aus drei Quellen Werte zwischen 7,0 und 8,1 angegeben. Ihre eigenen Messungen haben ein Verhältnis von 6,0 ergeben.

Die in dieser Arbeit berechneten, relativen Streuquerschnitte unterliegen dem Mangel, dass die Filter zur Trennung der Signale diese Trennung für jeden Stoff etwas knapper oder mit größerem Sicherheitsabstand vornehmen. Zusätzlich gilt es zu beachten, dass bei keiner dieser Messungen eine Trennung nach der Polarisation vorgenommen worden ist. Aus den genannten Gründen sollten die hier vorgestellten Werte nur als Anhaltspunkt dienen.

6.2.3 Betrachtungen zur Linearität des Messsystems

Laserenergie

Eine wichtige Voraussetzung für die quantitative Konzentrationsmessung auf Grundlage der bildgebenden Raman-Spektroskopie ist die lineare Abhängigkeit der Messsignale der einzelnen Kanäle von der Laserenergiedichte im Messvolumen. Nur wenn beide Signale im gleichen Maße mit der Anregungsenergie skalieren, kann aus ihrem Signalverhältnis zuverlässig die Konzentration bestimmt werden. Um zu überprüfen, ob diese Bedingung eingehalten ist, wurden im Rahmen der Kalibriermessungen an homogenen Gasmischungen aus Kraftstoff und Stickstoff Messungen durchgeführt, bei denen die Anregungsenergie zwischen den 200 Aufnahmen einer Serie variiert wurden. Da die Energie der Laserpulse nicht mitgemessen wurde, wird die Linearitätsbetrachtung anhand der Gegenüberstellung der Signale der beiden Messkanäle vorgenommen.

Abbildung 6.3 zeigt das Ergebnis dieser Messungen für 30 % *n*-Hexan bei 60 bar, 30 % *n*-Heptan bei 40 bar und 32 % Diethylether bei 60 bar. Die Temperatur beträgt bei allen drei Messungen 513 K.

Auch für die hier nicht gezeigten Kraftstoffe und bei Messungen unter anderen Bedingungen zeigt sich immer ein lineares Verhalten der Signale zueinander. Unabhängig davon ist zuvor die Linearität des Stickstoffsignals gegenüber der Laserenergie mithilfe eines Energiemessgeräts bestätigt worden. Somit sind auch alle Kraftstoffsignale linear von der Laserpulsenergie abhängig.

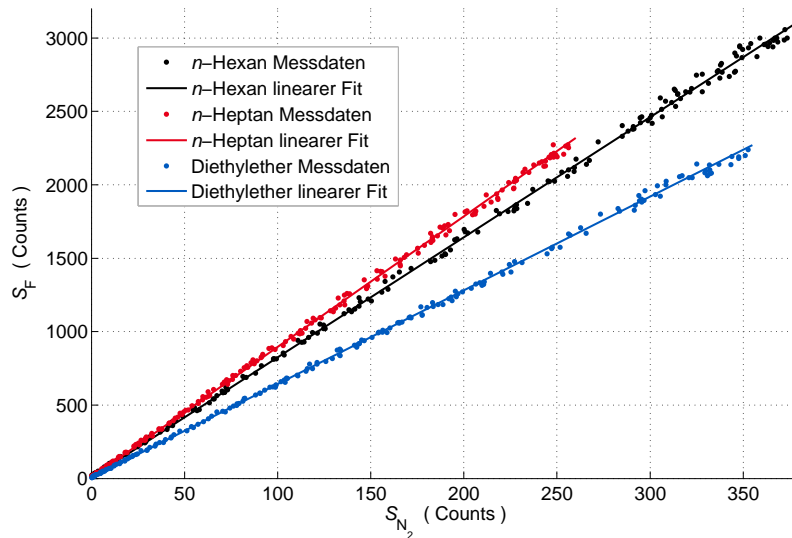


Abbildung 6.3: Kraftstoffsignal aufgetragen über Stickstoffsignal unter Variation der Laserenergie für n -Hexan, n -Heptan und Diethylether mit linearem Fit an die jeweiligen Messdaten

Kraftstoffkonzentration

Das Kraftstoffsignal weist bei hohen Drücken und Temperaturen keine lineare Abhängigkeit von der Kraftstoffkonzentration auf, da bei allen hier verwendeten Kraftstoffen eine Zunahme ihrer Konzentration eine Zunahme der Gesamtteilchenzahldichte bedingt. Dadurch steigt das Kraftstoffsignal überproportional mit der Kraftstoffkonzentration. Dieser Effekt hat auch Auswirkungen auf das Stickstoffsignal, das mit steigender Kraftstoffkonzentration nicht proportional zur Stickstoffkonzentration sinkt. Dies wird noch durch das Übersprechen des Kraftstoff- auf das Stickstoffsignal verstärkt.

Bei der Berechnung der Kraftstoffkonzentrationen aus dem Signalverhältnis der Messkanäle spielt die Änderung der Gesamtanzahldichte aufgrund steigender Kraftstoffkonzentration keine Rolle, da sie sich in gleichem Maße auf die Signale beider Kanäle auswirkt.

Das Übersprechen des Kraftstoff- auf den Stickstoffkanal wird, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, durch die zweite Kalibrierkonstante k_2 kompensiert.

Aus den genannten Gründen können quantitative Kraftstoffkonzentrationen aus den Messsignalen berechnet werden, obwohl diese nicht linear von der Konzentration der ihnen zugeordneten Stoffe abhängen.

6.2.4 Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Zur Abschätzung der Präzision sind die Methoden zur Berechnung der Kraftstoffkonzentration in den Tropfenmessungen auf die Kalibrierdaten angewendet worden. Da die Bedingungen im Messvolumen bei der Kalibrierung als homogen und stationär angenommen werden, kann die Standardabweichung vom mittleren gemessenen Wert hier als Messrauschen interpretiert werden. Aus Mittelwert und Standardabweichung lässt sich jeweils ein SNR der Zielgröße Kraftstoffkonzentration errechnen.

Dieses SNR ist abhängig vom verwendeten Kraftstoff, dem Druck und der Temperatur im Messvolumen und der Kraftstoffkonzentration selbst. Um einen Überblick über die Präzision der Einzeltropfenmessungen zu geben, sind in Abbildung 6.4 die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse am Beispiel von *n*-Heptan und FK-5-1-12 dargestellt. Diese beiden Kraftstoffe sind die Extremfälle des höchsten bzw. niedrigsten Wertes für die Kalibrationskonstante k_1 . Es sind jeweils die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der Kraftstoffkonzentration auf Basis der zeilenweisen x_F^z und der pixelweisen Verrechnung x_F^p für den höchsten und niedrigsten verwendeten Druck dargestellt.

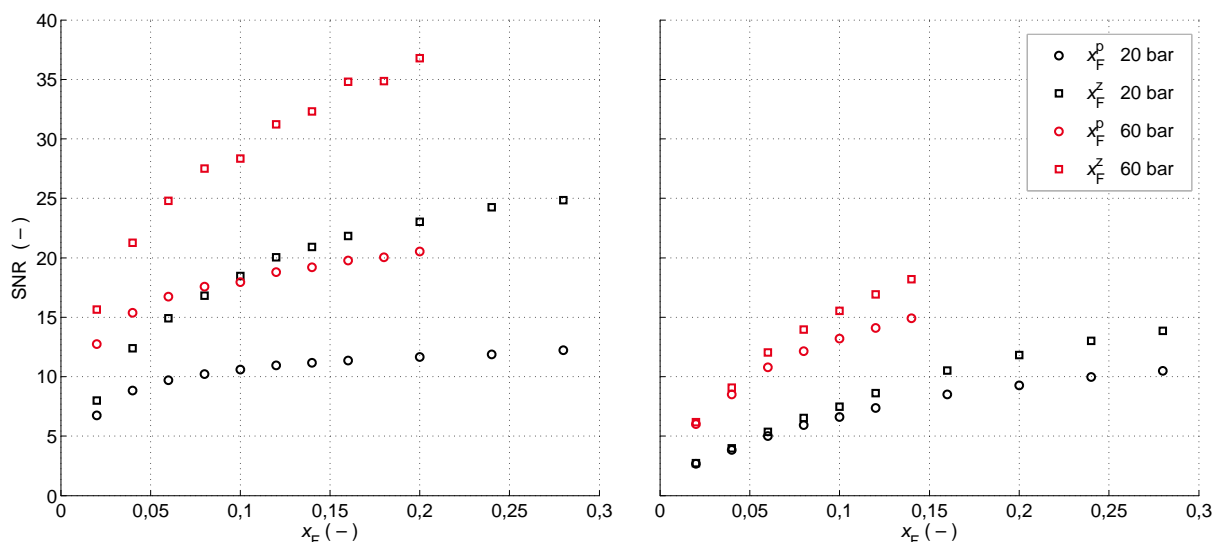


Abbildung 6.4: Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) für die bildgebende Raman-Spektroskopie an *n*-Heptan bei 513 K (links) und FK-5-1-12 bei 473 K (rechts) jeweils in Mischung mit Stickstoff, Beschriftung der vertikalen Achse und Legende gelten für beide Diagramme

Die Temperatur zwischen den Messungen an *n*-Heptan und FK-5-1-12 unterscheidet sich um 40 K, was die Vergleichbarkeit der Daten nicht beeinträchtigt. Die Daten für 40 bar (nicht gezeigt) liegen wie zu erwarten zwischen denen für 20 und 60 bar. Die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der anderen Kraftstoffe (nicht gezeigt) liegen zwischen den gezeigten SNR-Daten der Extremfälle *n*-Heptan und Fluorketon.

Je höher der Wert der Kalibrierkonstanten k_1 ist, desto größer ist der Vorteil der zeilenweisen Verrechnungsmethode gegenüber der pixelweisen. Das liegt daran, dass sich bei der pixelweisen Verrechnungsmethode das niedrigere SNR des Stickstoffsignals nur negativ auf das SNR des Signalverhältnisses auswirken kann, wenn das SNR des Kraftstoffsignals wesentlich höher ist.

6.3 Absorption

Die Absorption geht der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz voraus und hat deshalb großen Einfluss auf ihre Signalstärken. Der Absorptionsquerschnitt von Acetondampf ist wegen seiner Verwendung als Tracer vielfach in der Literatur untersucht worden [5, 21,

33, 39, 50, 87, 88]. Für Aceton in flüssiger Form finden sich jedoch hauptsächlich Daten für Lösungen mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln [5, 21, 71]. Die einzige dem Autor bekannte Quelle für das Absorptionsspektrum von reinem, flüssigen Aceton ist die Arbeit von Renge [71].

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse sind zum Teil bereits von Bork et al. [8] veröffentlicht.

6.3.1 Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit der Wellenlänge

Die Ergebnisse der Absorptionsquerschnittsmessung von reinem, flüssigen Aceton bei Raumtemperatur bei atmosphärischem Druck sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Zum Vergleich sind darin auch die Messergebnisse von Yujing [105] und Thurber [87, 88] für Acetondampf und von Renge [71] gezeigt.

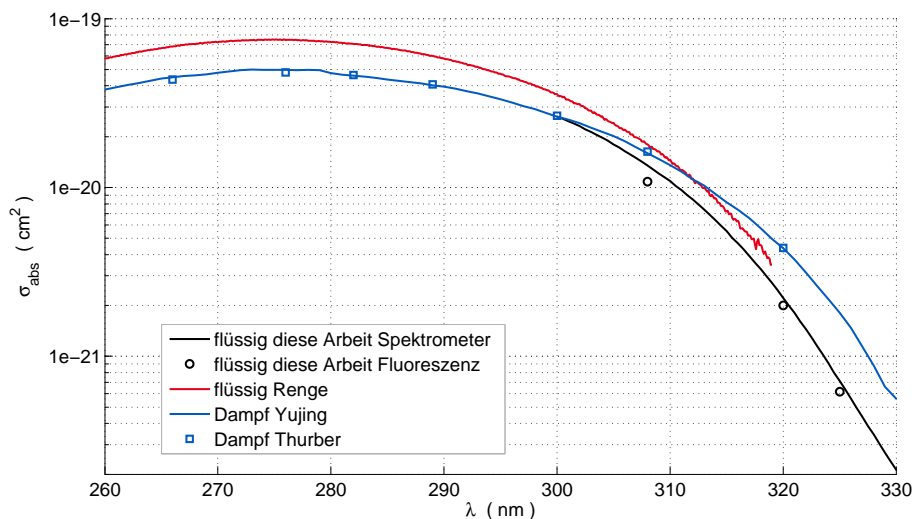


Abbildung 6.5: Messdaten für den Absorptionsquerschnitt von Aceton bei Raumtemperatur, Daten von Renge [71], Yujing und Mellouki [105] und Thurber et al. [87, 88] zum Vergleich

Die Messdaten für reines, flüssiges Aceton von Renge sind in seiner Arbeit nur qualitativ gezeigt. Die Rohdaten der Messungen hat der Autor in einer persönlichen Kommunikation mit Renge erhalten und nach demselben Schema wie die spektral aufgelösten Messdaten aus dieser Arbeit ausgewertet. Die Schichtdicke der von Renge verwendeten Küvette gibt der Hersteller mit $0,01 \pm 0,002 \text{ mm}$ an. Die Abweichungen zwischen den Messdaten von Renge und denen aus dieser Arbeit lassen sich zu einem großen Teil mit dieser Toleranz von 20 % relativ zur nominellen Schichtdicke erklären. Erst eine gegenüber dem nominellen Wert um 35 % größere Schichtdicke würde die Abweichung der Messdaten vollständig erklären.

Die Abweichung von 25 % zwischen den Messwerten dieser Arbeit für 308 nm mit den unterschiedlichen Methoden lässt sich damit erklären, dass die Methode auf Basis der Fluoreszenzmessungen bei einem Absorptionsquerschnitt von $1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei der Anzahldichte von flüssigem Aceton bei Raumtemperatur an seine Grenzen stößt.

6.3.2 Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Abbildung 6.6 zeigt die Absorptionsquerschnitte von reinem, flüssigem Aceton bei 55 bar bzw. dampfförmigem Aceton stark verdünnt in Stickstoff (Thurber [87, 88]) in Abhängigkeit der Temperatur.

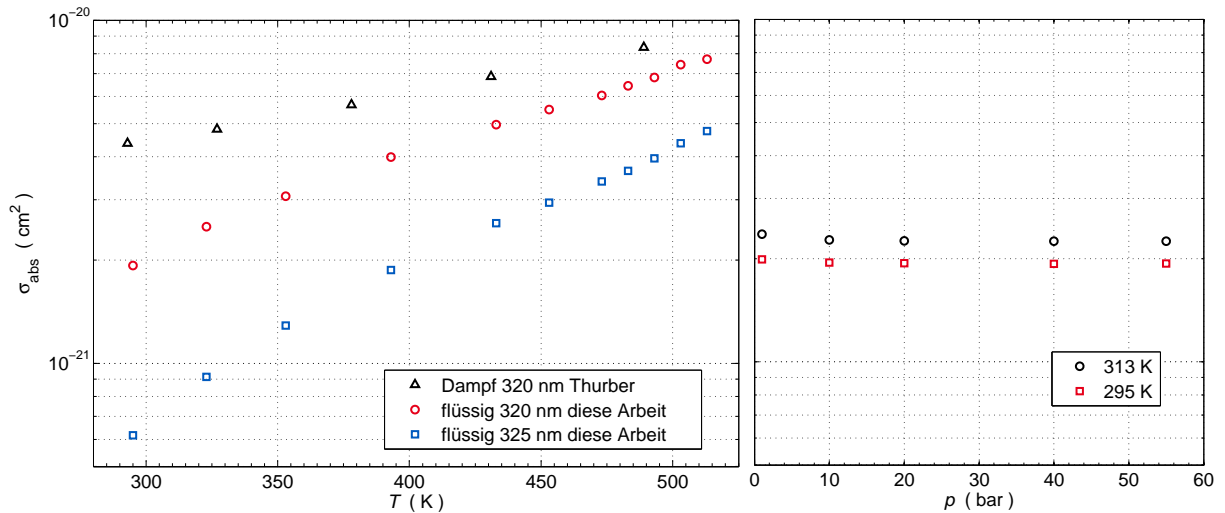


Abbildung 6.6: Absorptionsquerschnitt von Aceton für reines, flüssiges Aceton bei 55 bar mit 320 nm und 325 nm und Acetondampf mit 320 nm von Thurber [87, 88] in Abhängigkeit der Temperatur (links) und für reines, flüssiges Aceton für reines, flüssiges Aceton bei 320 nm in Abhängigkeit des Drucks (rechts)

Bei 320 nm Wellenlänge steigt der Absorptionsquerschnitt von flüssigem Aceton noch etwas stärker mit der Temperatur als der von Acetondampf. Während sich der Absorptionsquerschnitt von Acetondampf zwischen Raumtemperatur und 500 K etwa verdoppelt, vervierfacht sich der Absorptionsquerschnitt von flüssigem Aceton nahezu. Bei 325 nm versiebenfacht sich der Absorptionsquerschnitt von flüssigem Aceton im gleichen Temperaturbereich.

Bei weiteren Untersuchungen konnte keine deutliche Druckabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von flüssigem Aceton festgestellt werden.

6.4 Laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Um die Phosphoreszenz von Aceton beobachten zu können, muss zunächst sichergestellt sein, dass keine relevanten Mengen Sauerstoff mehr im flüssigen Aceton gelöst sind. Hierzu wird die in Abschnitt 4.1.3 beschriebene Stickstoffzufuhr zum Kraftstofftank verwendet. Mithilfe des Stickstoffs soll der im flüssigen Kraftstoff gelöste Sauerstoff herausgespült werden. Tran [90] beschreibt einen Prozess bestehend aus zyklischem Bedrücken und Entspannen des flüssigen Acetons mit Stickstoff, bei dessen Anwendung nach 24 Stunden keine Veränderung der Phosphoreszenz-Abklingzeit mehr erkennbar gewesen sei.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wird auch in dieser Arbeit verfahren, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, wird das Aceton in einem Tank aufbewahrt, der für eine Bedruckung mit 5 bar Überdruck vorgesehen ist. Hierzu wird Stickstoff von unten in den Tank eingebracht, damit sich beim Aufsteigen der Gasblasen bereits möglichst viel Stickstoff in der Flüssigkeit löst. Das Bedrucken auf 5 bar Überdruck dauert etwa 20 Minuten. Daraufhin wird der Druck für zweieinhalb Stunden aufrechterhalten, bevor eine Zeitschaltuhr für 10 Minuten ein Magnetventil am oberen Ausgang des Tanks öffnet und das Entweichen des Gases ermöglicht. In dieser Zeit löst sich der überschüssige Stickstoff aus der Flüssigkeit, was das Herauslösen des Restsauerstoffs begünstigt. Die Stickstoffzufuhr wird währenddessen nicht unterbrochen, wodurch gewährleistet ist, dass kein Luftsauerstoff in den Tank zurückströmen kann. Der Stickstoffdurchfluss ist so gewählt, dass er den Druckabfall auf nahezu Umgebungsdruck ermöglicht und das Bedrucken bei geschlossenem Magnetventil am Ausgang wie oben beschrieben in 20 Minuten vonstattengeht. Der beschriebene dreistündige Zyklus wird über 48 Stunden 16 Mal wiederholt, um sicherzustellen, dass keine relevanten Sauerstoffmengen mehr in der Flüssigkeit gelöst sind.

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, hat die Laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz Potenzial zur Unterscheidung zwischen flüssigem und verdampftem Aceton und zur Messung der Temperatur von flüssigem Aceton. Die Voruntersuchungen sollen zeigen, ob und wie diese photophysikalischen Prozesse Informationen über Mischungsvorgänge mit Aceton als Kraftstoff liefern können.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse sind zum Teil bereits von Bork et al. [7, 8] veröffentlicht.

6.4.1 Phasenunterscheidung

Da die Methode zur Unterscheidung zwischen Flüssigkeit und Dampf auf dem Mechanismus des Quenchings der Phosphoreszenz durch Sauerstoff basiert, wird zunächst der Einfluss des Sauerstoffgehalts verschiedener Mischungen aus Stickstoff, Sauerstoff und Acetondampf auf das Abklingverhalten der Phosphoreszenz betrachtet. Die Sauerstoffkonzentrationen sind nicht als Molanteil des Gesamtsystems angegeben, sondern in Analogie zur Anwendung an Acetontropfen nur als Molanteil der Gasumgebung

$$x'_{\text{O}_2} = \frac{x_{\text{O}_2}}{x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2}} . \quad (6.1)$$

Da diese Voruntersuchungen an homogenen Mischungen bei kontrollierten thermodynamischen Bedingungen durchgeführt werden, wird davon ausgegangen, dass jedem Laserschuss derselbe Abklingvorgang folgt. Deshalb kann die Abklingkurve stückweise mit einer einzigen Kamera aufgezeichnet werden. Dazu wird der Laser mit einer festen Frequenz von 10 Hz betrieben und für jeden festen Zeitabstand zum Laserpuls 100 Messungen durchgeführt, deren Messwerte gemittelt werden.

Die Messung der Abklingkurven wurde mit einer Belichtungszeit von 100 ns durchgeführt. Der erste Messpunkt wurde so gewählt, dass das Intensitätsmaximum des Fluoreszenzsignals in der Mitte des Belichtungszeitfensters liegt. Diese erste Messung beinhaltet das

gesamte Fluoreszenzsignal. Die darauffolgenden Messpunkte wurden mit dem zeitlichen Abstand Δt zu diesem ersten Messpunkt aufgezeichnet. Damit ist die Mitte ihres Belichtungszeitfensters gegenüber dem Maximum der Fluoreszenz immer um Δt verschoben.

Abbildung 6.7 zeigt das zeitliche Abklingverhalten der Phosphoreszenz von Acetondampf bei 2 bar und 313 K. Die Signale jeder Abklingkurve sind normiert auf das jeweilige Signal zum Zeitpunkt $\Delta t = 0$, das als Fluoreszenzsignal S_{fl} aufgefasst wird.

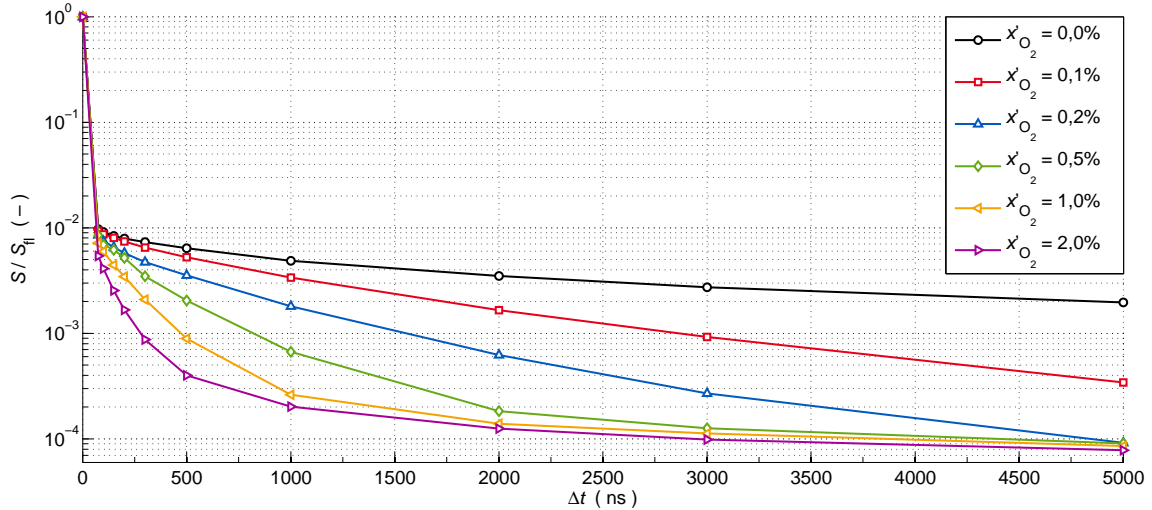


Abbildung 6.7: Abklingkurven des Phosphoreszenzsignals normiert auf das jeweilige Fluoreszenzsignal für gasförmige Mischungen aus Stickstoff, Sauerstoff und Aceton für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen x'_{O_2} bei $p = 2$ bar, $T = 313$ K, $x_{\text{Ac}} = 0,2$ und Anregung mit 320 nm

Während das über 100 ns integrierte Phosphoreszenzsignal von Acetondampf in reinem Stickstoff nach 5 μs noch etwa 0,2 % des Fluoreszenzsignals entspricht, wird dieser Wert bei einer Sauerstoffkonzentration von einem Prozent nach etwas mehr als 300 ns unterschritten. Selbst die kleinste verwendete Sauerstoffkonzentration von 0,1 % bewirkt bereits ein deutliches Quenching der späten Phosphoreszenz. Bereits bei der doppelten Konzentration ist der Effekt auch auf die frühe Phosphoreszenz unter 500 ns deutlich zu erkennen.

Die Annahme, dass jedem Laserschuss der gleiche Abklingvorgang folgt, trifft jedoch bei Messungen an zeitlich veränderlichen Systemen, für die die Messtechnik gedacht ist, nicht zu. Für diesen Fall ist es notwendig, Fluoreszenz und Phosphoreszenz für jeden Laserschuss instantan zu messen. Hierzu sind zwei Kameras notwendig, von denen eine das Fluoreszenzsignal und die andere das Phosphoreszenzsignal misst. In Anlehnung an eine solche Konfiguration wurden nacheinander je 100 Messungen des Fluoreszenzsignals und der Phosphoreszenz durchgeführt. Die Belichtung der Phosphoreszenzaufnahmen beginnt 100 ns nach dem Peak der Fluoreszenz und dauert 10 μs an.

Das Ergebnis solcher Messungen des Phosphoreszenz-Fluoreszenz-Signalverhältnisses ($S_{\text{ph}}/S_{\text{fl}}$) für verschiedene Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration x'_{O_2} ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

Unter Abwesenheit von Sauerstoff weist das Verhältnis zwischen Phosphoreszenz- und Fluoreszenzsignal eine deutliche Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf. Das Si-

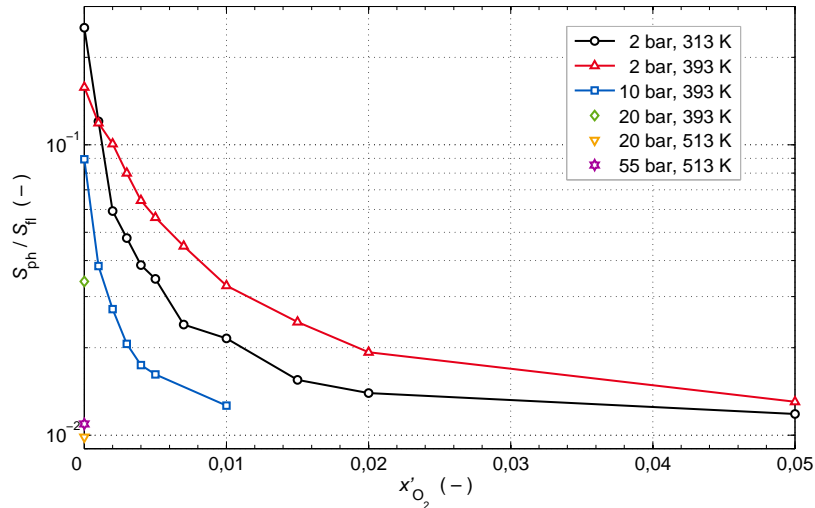


Abbildung 6.8: Signalverhältnis zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration x'_{O_2} bei Anregung mit 320 nm Wellenlänge für verschiedene Betriebspunkte; $x_{Ac} = 0,2$

Signalverhältnis nimmt sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem Druck ab. Dieser Trend trifft nur für die beiden Messungen bei 513 K nicht zu, die jedoch sehr nah beieinanderliegen.

Das Quenching der Phosphoreszenz durch Sauerstoff ist besonders effektiv bei erhöhtem Druck und im Gegensatz dazu bei steigender Temperatur schwächer ausgeprägt. Bei dieser Betrachtung fällt jedoch besonders auf, dass der Effekt, den Druck und Temperatur auf das Phosphoreszenzsignal haben, ähnlich stark ist wie der Einfluss der Sauerstoffkonzentration.

In einem ersten Vorversuch wurde die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz von Acetontropfen nacheinander unter Verwendung nur einer Kamera gemessen. Die Messdaten stammen deshalb von unterschiedlichen Tropfen, die so ausgewählt wurden, dass sie einander ähnlich sind.

Abbildung 6.9 zeigt das Fluoreszenzsignal eines Acetontropfens bei Umgebungsbedingungen von $p = 58$ bar und $T = 453$ K in zwei unterschiedlichen Farbskalierungen, um unterschiedliche Bereiche sichtbar zu machen. Es wird davon ausgegangen, dass es keine Rolle für die qualitative Betrachtung spielt, ob der Druck 55 oder 58 bar beträgt, da es sich dabei um eine relative Änderung von 5,5 % handelt und der Druck in diesem Bereich kaum Einfluss auf den Absorptionsquerschnitt (Abbildung 6.6 rechts) und das Signalverhältnis (Abbildung 6.8)) gezeigt hat.

Der Laserstrahl dringt vom rechten Bildrand in das Messvolumen ein. Der rechte Rand des Tropfens erscheint in der linken Darstellung scharfkantig. Das Signal aus der linken Tropfenhemisphäre zeigt deutliche Anzeichen der Brechung des Laserstrahls beim Eintritt in den Tropfen. Das Signal aus der Gasphase ist etwa um den Faktor 20 schwächer als das des Tropfens. Im rechten Teil von Abbildung 6.9 ist um den Tropfen herum ein Leuchten zu erkennen, das durch den Bildverstärker verursacht wird. Dass Bildverstärker starke Signalgradienten auswaschen ist ein bekanntes Problem [11].

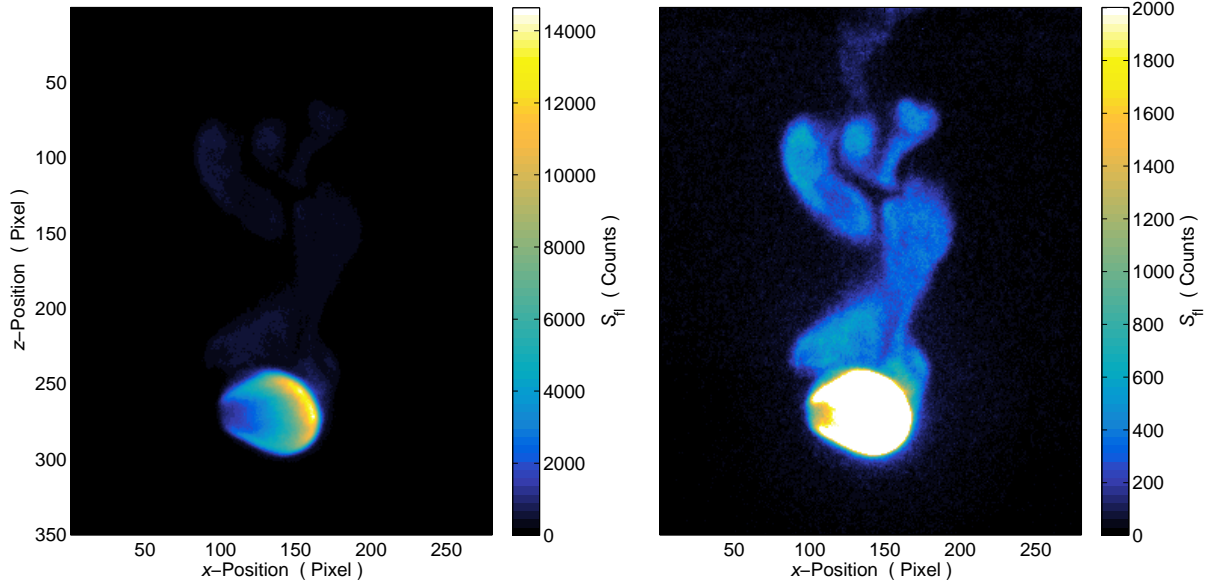


Abbildung 6.9: Fluoreszenzsignal desselben Acetontropfens in sauerstofffreier Umgebung bei $p = 58$ bar, $T = 453$ K dargestellt in einer Farbskala, die bis zum höchsten Signal im Bild reicht (links) bzw. mit einer Farbskala, die die Betrachtung des Dampfsignals erlaubt (rechts); Anregung mit 320 nm

Das Phosphoreszenzsignal zweier unterschiedlicher Acetontropfen, deren Umgebung sich nur hinsichtlich der Acetonkonzentration unterscheidet, ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Druck und Temperatur entsprechen denen der Fluoreszenzmessung (Abbildung 6.9).

Auch die Phosphoreszenzmessungen wurden mit einem Bildverstärker durchgeführt. Während für die Fluoreszenzmessungen eine Verstärkereinstellung (Gain) von 25 % verwendet

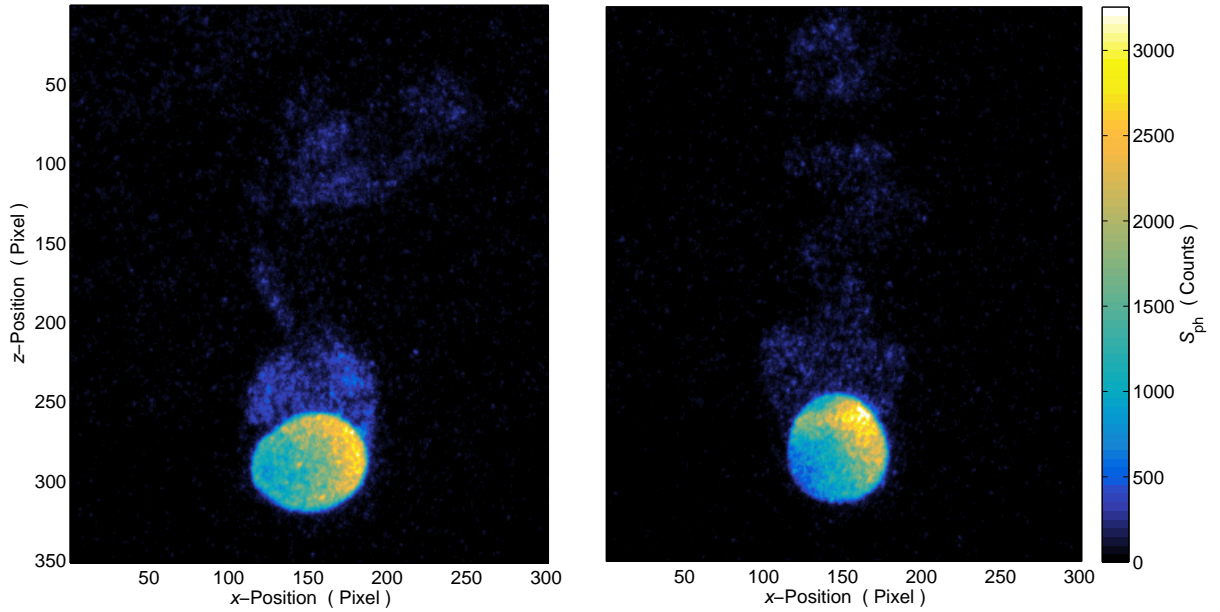


Abbildung 6.10: Phosphoreszenzsignal zweier ähnlicher Acetontropfen in sauerstofffreier Umgebung (links) und bei $x'_{O_2} = 0,02$ (rechts) jeweils bei $p = 58$ bar, $T = 453$ K und Anregung mit 320 nm

wurde, war es für die Phosphoreszenzmessungen notwendig, einen Wert von 80 % zu verwenden, um das Signal überhaupt sichtbar zu machen. Der resultierende Verstärkungsfaktor steigt stark überproportional zu diesem Wert. Die Signale sind somit zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz nicht direkt vergleichbar, die Signale der Phosphoreszenzmessung untereinander jedoch schon.

Die im Vergleich dieser Aufnahmen erkennbare leichte Abschwächung der Phosphoreszenz des Acetondampfs durch Sauerstoffquenching bestätigt sich auch in den weiteren Messungen. Es deutet sich jedoch auch eine Abnahme des Phosphoreszenzsignals aus dem Tropfen mit steigender Sauerstoffkonzentration an (an den hier gezeigten Aufnahmen nicht erkennbar). Es ist denkbar, dass die Aufenthaltsdauer des Acetontropfens in der Kammer so groß ist, dass bereits nennenswerte Mengen Sauerstoff in den Tropfen eindringen können. Dabei ist die Zeit, die zur Erzeugung des Tropfens an der Kapillare notwendig ist, von etwa 300 ms zu berücksichtigen. Dies macht die Anwendung der Methode zur Phasenunterscheidung in Einzeltropfensystemen unbrauchbar. Die Anwendung der Methode an Prozessen mit schneller Injektion des Kraftstoffs (Jets, Sprays) mag davon nicht beeinträchtigt sein, erfordert aber weitere Untersuchungen.

Für solche Untersuchungen ist die Verwendung von zwei Kameras empfehlenswert, denn nur wenn für jede Phosphoreszenz- auch eine Fluoreszenzaufnahme desselben Tropfens als Referenz zur Verfügung steht, lassen sich verlässliche Aussagen treffen.

Um das Signalverhältnis zwischen Phosphoreszenz- und Fluoreszenzsignal als Unterscheidungsmethode zwischen Flüssigkeit und Gas nutzbar zu machen, wäre ein stark unterschiedliches Verhältnis der jeweiligen Signale zwischen Flüssigkeit und Gas notwendig. Für die Phosphoreszenz fällt das Verhältnis von Dampfsignal zu Flüssigkeitssignal etwas höher aus als für die Fluoreszenz. Dies widerspricht der Idee hinter der Methode, dass das Phosphoreszenzsignal nur aus der Flüssigkeit stammt. Bei den hier untersuchten Bedingungen ist somit das Signalverhältnis zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz (S_{ph}/S_{fl}) in der Gasphase etwas größer als in der Flüssigkeit. Dies liegt vor allem daran, dass mit steigender Temperatur auch das Phosphoreszenzsignal der Flüssigkeit stark nachlässt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

6.4.2 Temperaturmessung in flüssigem Aceton

Um die Anwendbarkeit der LIFP für die Temperaturmessung an Acetontropfen zu überprüfen, wird zunächst der Einfluss der Temperatur auf das Abklingverhalten der Phosphoreszenz in flüssigem Aceton untersucht. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Der Druck bei diesem Experiment beträgt 55 bar, da dieser Wert über dem kritischen Druck von Aceton liegt und so jede relevante Temperatur eingestellt werden kann, ohne dass ein Phasenübergang stattfindet. Das Aceton ist ab dem Erreichen der kritischen Temperatur von 508 K nicht mehr als Flüssigkeit, sondern als überkritisches Fluid anzusehen. Der Einfluss des Drucks auf die photophysikalischen Eigenschaften von flüssigem Aceton wird als gering angenommen, zumindest bei Temperaturen deutlich unter der kritischen Temperatur. Dass dies für die Absorption zutrifft, wurde bereits in Abbildung 6.6 gezeigt.

Der Temperatureinfluss ist so stark ausgeprägt, dass der verbleibende Unterschied zwischen den Abklingkurven für Temperaturen ab 433 K nur durch die Verwendung einer gegenüber Abbildung 6.7 deutlich verkürzten Zeitskala erkennbar ist. Die Abklingkurve von flüssigem Aceton bei Raumtemperatur liegt bereits weit unter der Kurve für Acetondampf unter Ausschluss von Sauerstoff aus Abbildung 6.7.

An den Abklingkurven aus Abbildung 6.11 lässt sich erkennen, dass zur Unterscheidung von Temperaturen über 470 K ein Belichtungsbeginn von weniger als 200 ns nach dem Fluoreszenzmaximum notwendig ist. Für die nachfolgend vorgestellten Messungen wurde die Belichtung der Phosphoreszenzmessung 20 ns nach Fluoreszenzmaximum begonnen und dauerte 10 μ s an.

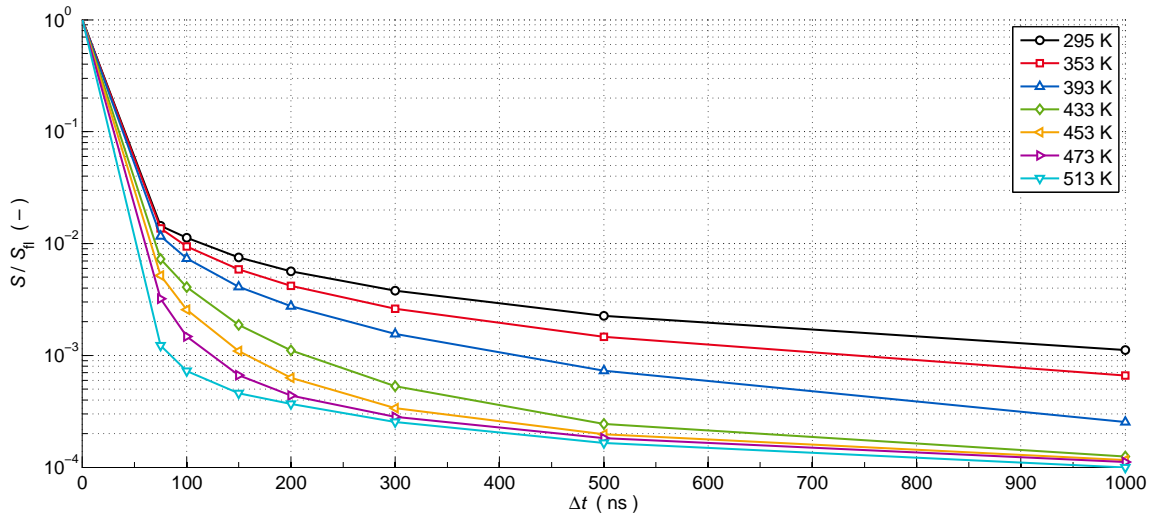


Abbildung 6.11: Abklingkurven des Phosphoreszenzsignals normiert auf das jeweilige Fluoreszenzsignal von reinem, flüssigem Aceton für verschiedene Temperaturen bei $p = 55$ bar und Anregung mit 320 nm

Zunächst gilt es zu überprüfen, ob die Signale der Fluoreszenz und Phosphoreszenz linear oder zumindest auf gleiche Weise mit der Laserenergie skalieren. Nur wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, ist das Signalverhältnis zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz unabhängig von der Laserenergiedichte. Dies ist ein wichtiger Aspekt, da nicht sichergestellt werden kann, dass jeder Tropfen mit exakt derselben Energiedichte bestrahlt wird und sich im Tropfen aufgrund der Absorption sehr inhomogene Verteilungen der Einstrahlungsdichte ausbilden.

Eine Überprüfung der Abhängigkeit der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzsignale über einen weiten Laserenergiebereich ergibt, wie in Abbildung 6.12 gezeigt, ein lineares Verhalten der Fluoreszenz und ein deutlich nicht lineares Verhalten der Phosphoreszenz. Die Signale sind jeweils auf den höchsten gemessenen Signalwert skaliert.

Um festzustellen, in welchem Energiedichtebereich das Phosphoreszenzsignal linear mit der Laserenergie skaliert, wurde das Phosphoreszenzsignal in einem niedrigeren Energiedichtebereich für verschiedene Temperaturen untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Zum Vergleich ist jeweils ein linearer Fit an die Messwerte bis $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ und ein Fit mit einem Polynom 4. Grades (296 K) bzw. 2. Grades (383-443 K) über alle Messwerte eingezeichnet.

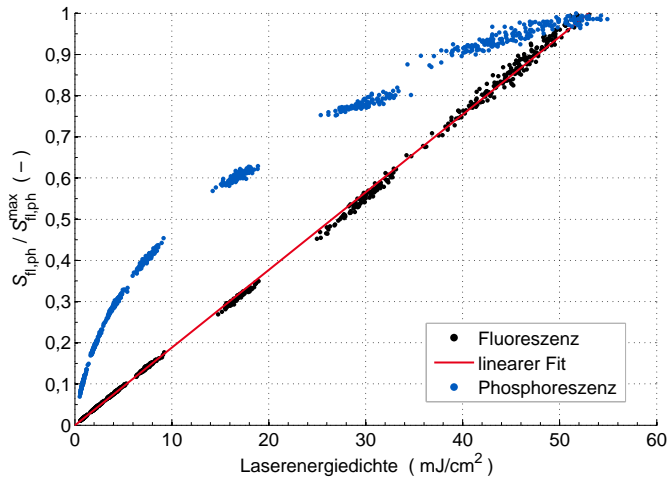


Abbildung 6.12: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzsignal relativ zu ihren Maximalwerten in Abhängigkeit der Laserenergiedichte für reines, flüssiges Aceton bei 55 bar, 298 K und Anregung mit 320 nm

Bei Raumtemperatur zeigt sich auch in diesem niedrigen Energiebereich ein nicht lineares Verhalten. Ein linearer Bereich lässt sich bis etwa $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ vermuten. Um diesen Bereich besser aufzulösen, wären jedoch weitere Messungen notwendig.

Mit steigender Temperatur bildet sich ein deutlich erkennbarer linearer Bereich aus, der sich bei 383 K bis etwa 2 mJ/cm^2 und bei 403 K bis $3,5 \text{ mJ/cm}^2$ erstreckt. Für die Messung bei 443 K ist im Messbereich bis 5 mJ/cm^2 nur eine geringe Abweichung erkennbar. Bei Messungen über 443 K ist im Bereich bis 5 mJ/cm^2 keine systematische Abweichung vom linearen Verhalten erkennbar.

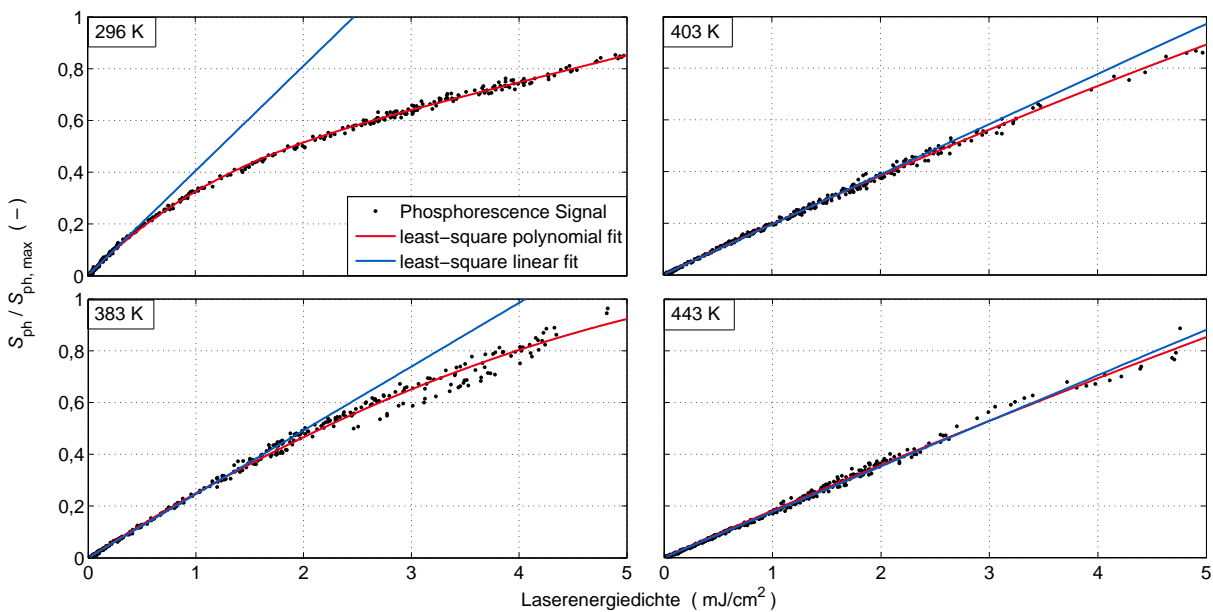


Abbildung 6.13: Phosphoreszenzsignal relativ zum Maximalwert der jeweiligen Messkurve in Abhängigkeit der Laserenergiedichte für verschiedene Temperaturen

Wie schon bei LIFP-Messungen zur Phasenunterscheidung beschrieben, ist es notwendig, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Signale desselben Tropfens aufzuzeichnen. Zu diesem Zweck ist die Messung eines Signalverhältnisses sinnvoll. Für die nachfolgenden Messungen standen zwei Kameras zur Verfügung, jedoch nur ein Bildverstärker. Da die Belichtungszeit der Kamera ohne Bildverstärker nicht genau genug kontrolliert werden kann, um zuverlässig nur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz aufzuzeichnen, wird diese verwendet, um das Gesamtsignal, also Fluoreszenz und Phosphoreszenz zusammen, aufzuzeichnen. Die bildverstärkte Kamera zeichnet nur die Phosphoreszenz auf.

Abbildung 6.14 zeigt die Ergebnisse für die Messung des Signalverhältnisses von Phosphoreszenz zu Gesamtsignal $S_{\text{ph}}/S_{\text{ges}}$ in reinem, flüssigem Aceton bei 58 bar für verschiedene Temperaturen aufgetragen über die Laserenergiedichte.

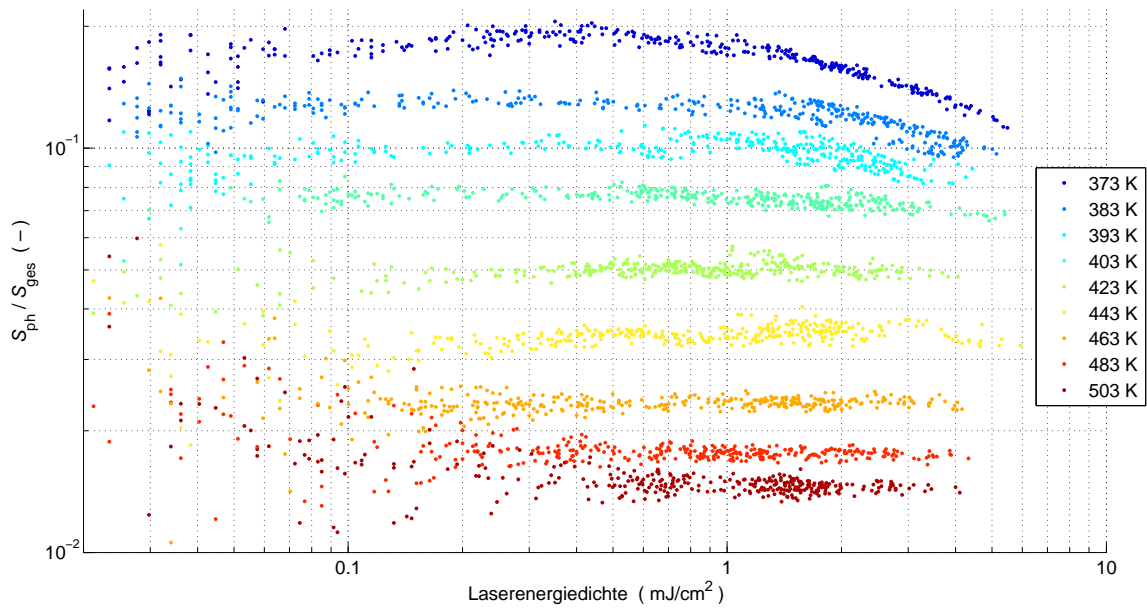


Abbildung 6.14: Signalverhältnis von Phosphoreszenz zu Gesamtsignal in reinem, flüssigem Aceton bei 58 bar für verschiedene Temperaturen aufgetragen über die Energiedichte des jeweiligen Laserpulses

Jeder Punkt gibt das Ergebnis einer Messung mit einem Laserpuls wieder. Für konstante Temperatur sollten die Messpunkte auf einer horizontalen Linie liegen. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn Fluoreszenz und Phosphoreszenz gleichermaßen mit der Laserenergie skalieren. Bei den Temperaturen bis 393 K ist deshalb ein deutlicher Abfall des Signalverhältnisses bei Energiedichten über 1 mJ/cm^2 zu erkennen. Bei Überschreiten dieser Temperatur ist in dieser Darstellung kein Effekt des nicht linearen Verhaltens der Phosphoreszenz erkennbar. Die Abweichungen nehmen zwar bei niedrigen Laserenergiedichten zu, doch dies ist mit dem schwachen Signal in diesem Bereich zu erklären, das dort zu einem niedrigen SNR führt. Die Kurven für Temperaturen ab 403 K haben einen festen Abstand von 20 K zueinander. Eine Abnahme des mittleren Signalverhältnisses mit steigender Temperatur ist eindeutig zu erkennen. Der Abstand zwischen dem mittleren Signalverhältnis bei 503 K und 483 K ist jedoch deutlich geringer als bei niedrigeren Temperaturen.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Messtechnik im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 K anwendbar sein könnte. Dieser Temperaturbereich ist, wie im Kapitel 7 gezeigt wird, für die Acetontropfen besonders relevant.

Für die Anwendung der Methode zur Temperaturmessung ist eine Kalibrierung notwendig, die anhand der Daten aus Abbildung 6.14 mit zusätzlichen Daten für intermediäre Temperaturen durchgeführt wird. Hierzu werden die Messwerte jeder Temperatur gemittelt und die zugehörige Temperatur zu jedem dieser Werte aufgetragen. Abbildung 6.15 zeigt das Resultat für 33 Messpunkte, bei denen mehrere Betriebsbedingungen an verschiedenen Tagen wiederholt wurden.

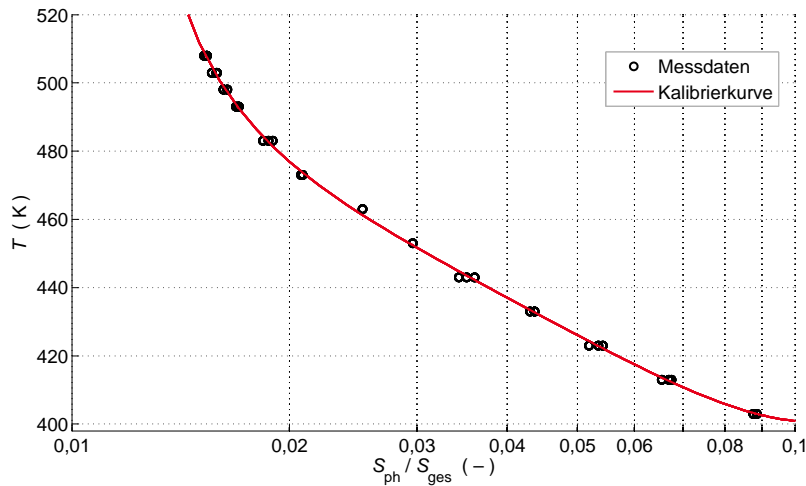


Abbildung 6.15: Kalibrierkurve der Zuordnung Signalverhältnis S_{ph}/S_{ges} zu Temperatur (Fit mit rationaler Modellfunktion) und für den Fit verwendete Messdaten

Unter Minimierung der Summe der Fehlerquadrate wird an diese Daten eine Modellfunktion angenähert. Als Modellfunktion wurde eine rationale Funktion verwendet, deren Zähler dritten Grades und deren Nenner ersten Grades ist. Die resultierende Gleichung

$$T(x) = \left(\frac{k_1 x^3 + k_2 x^2 + k_3 x + k_4}{k_5 x + k_6} \right) K \quad \text{mit} \quad x = \frac{S_{ph}}{S_{ges}} \quad (6.2)$$

beschreibt den Zusammenhang zwischen gemessenem Signalverhältnis und der Temperatur von flüssigem Aceton. Das Ergebnis des Parameterfits ist in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Die Sensitivität der Messmethode ergibt sich aus dem Betrag des Kehrwerts der Steigung m der Kalibrierkurve und sinkt mit Annäherung an die kritische Temperatur von 508 K. Die reinen Zahlenwerte der Steigung haben wenig Aussagekraft ohne die Kenntnis des Signalrauschens bei der jeweiligen Temperatur. Aus der Standardabweichung der Messwerte ($\sigma_{ph/ges}$) bei einer bestimmten Temperatur und der zugehörigen Steigung berechnet sich die Standardabweichung der Temperaturmessung gemäß

$$\sigma_T = \sigma_{ph/ges} |m| . \quad (6.3)$$

Die auf diese Weise abgeschätzten Standardabweichungen für die Temperaturmessung sind in Tabelle 6.3 angegeben.

Tabelle 6.2: Ergebnis des Fits durch Minimierung der Fehlerquadrate nach Gleichung 6.4.2

i (–)	k_i (–)
1	$9,2883 \cdot 10^5$
2	$-2,0252 \cdot 10^5$
3	$6,1433 \cdot 10^4$
4	$-5,8378 \cdot 10^2$
5	$1,2418 \cdot 10^2$
6	$-1,2857$

Der arithmetische Mittelwert der Beträge der Abweichung der Kalibrierkurve von den Messwerten beträgt 0,76 K. Für die Betrachtung der Akkuratheit der Kalibrierung muss berücksichtigt werden, dass die Temperaturmessung in der Druckkammer fehlerbehaftet ist. Die Thermoelemente sind mithilfe eines Referenz-Widerstandsthermometers auf 0,2 K genau kalibriert worden. Jedoch nimmt aufgrund von Konvektionseffekten die Homogenität der Temperaturverteilung in der Druckkammer mit steigender Temperatur ab. Die Messwerte schwanken am Messpunkt des Thermoelements deshalb um etwa 0,5 K. Da das Thermoelement aufgrund des Laserstrahls nicht direkt im Messvolumen eingebracht wird, ist von einer Messunsicherheit von etwa 1 K auszugehen.

Da aufgrund der stark nicht linearen Abhängigkeit des Phosphoreszenzsignals von der Laserenergiedichte nur Energiedichten von maximal 5 mJ/cm^2 eingesetzt werden können, ist zu erwarten, dass die Signale sehr schwach ausfallen. Um die gemessenen Standardabweichungen bei der Temperaturmessung zu erreichen, wird es deshalb notwendig sein, die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzsignale jeweils über den gesamten Tropfen zu integrieren. Es ergibt sich damit eine mittlere Tropfentemperatur. Bei flüssigem Aceton bei 58 bar im Temperaturbereich von 400 bis 500 K ist der Absorptionskoeffizient für 320 nm

Tabelle 6.3: Lokale Steigungen der Kalibrierkurve sowie Standardabweichungen des Signalverhältnisses $S_{\text{ph}}/S_{\text{ges}}$ und der resultierenden Temperaturmessung bei verschiedenen Temperaturen für die LIFP-Thermometrie

T (K)	m (K)	$\sigma_{\text{ph/ges}}$ (–)	σ_T (K)
403	-498	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,5
423	-962	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,7
443	-1465	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,2
463	-2702	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2,1
483	-6048	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,8
503	-16083	$4,3 \cdot 10^{-4}$	6,9

annähernd konstant bei einem Wert von $\alpha = 34 \text{ cm}^{-1}$. Daraus ergibt sich, dass noch etwa 18 % der eingestrahnten Energie die Mitte eines 1 mm großen Tropfens erreichen.

Es ist jedoch auch möglich, durch die Wahl einer Wellenlänge, die näher am Absorptionsmaximum von Aceton liegt, die Eindringtiefe des Lasers zu verkürzen. Licht der Wellenlänge 266 nm verliert auf den ersten 74 μm Lauflänge in flüssigem Aceton bereits 90 % seiner Energie durch Absorption. Dies würde zu einer Messung der oberflächennahen Temperatur des Tropfens führen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass alle Betrachtungen bezüglich der Signallinearität und die Kalibrierkurve nur für 320 nm gültig sind. Eine Änderung der Wellenlänge erfordert somit weitere Voruntersuchungen.

Kapitel 7

Tropfenmessungen mittels bildgebender Raman-Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen mittels bildgebender Raman-Spektroskopie an Kraftstofftropfen vorgestellt. Zunächst werden qualitative Beobachtungen beschrieben, die für alle untersuchten Kraftstoffe gültig sind. Anschließend werden die Ergebnisse für verschiedene Kraftstoffe gezeigt. Die Ergebnisse werden direkt bei ihrer Vorstellung diskutiert.

7.1 Grundlegende Beobachtungen

Zur Einordnung der beobachteten Phänomene ist es hilfreich, sich mit dem Strömungsfeld auseinanderzusetzen, das bei der Umströmung einer Kugel auftritt. Zur Beschreibung eines solchen Strömungsfeldes werden vor allem zwei dimensionslose Kennzahlen verwendet:

1. Die Reynolds-Zahl wird im Rahmen dieser Arbeit definiert als

$$Re = \frac{\rho d v}{\eta} \quad (7.1)$$

mit der Dichte ρ und der dynamischen Viskosität η der Stickstoffumgebung, dem Tropfendurchmesser d und der Anströmgeschwindigkeit des Tropfens v .

2. Bei der Strouhal-Zahl handelt es sich um eine dimensionslose Frequenz, die nach der Gleichung

$$St = \frac{f_w d}{v} \quad (7.2)$$

mit der Frequenz der Wirbelablösung f_w definiert wird.

Aus den Raman-Messungen geht die zeitliche Frequenz für die Tropfenablösung nicht hervor, da keine zeitlich korrelierten Messdaten für denselben Tropfen vorliegen, sondern nur eine Momentaufnahme. Aus der räumlichen Frequenz in der Momentaufnahme kann jedoch die Strouhal-Zahl nach der Gleichung

$$St = \frac{d}{\Delta z_w} = \frac{1}{\Delta(z/d)_w} \quad \text{mit} \quad \Delta z_w = \frac{v}{f_w} \quad (7.3)$$

abgeschätzt werden. Darin entspricht Δz_w der räumlichen Periodenlänge, also dem Wirbelabstand.

Als Tropfendurchmesser wird der äquivalente Kugeldurchmesser und als Anströmgeschwindigkeit die Fallgeschwindigkeit des betrachteten Tropfens verwendet. Die Mittelwerte dieser Größen werden für jede Messserie mit den Mittelwerten der an Einzeltropfen gemessenen Durchmesser und Fallgeschwindigkeiten berechnet. Als Mittelwert dient der jeweilige Median, da dieser weniger sensitiv ist gegenüber Ausreißern als der arithmetische Mittelwert. Solche Ausreißer treten auf, wenn die Erkennung der Tropfenkontur fehlerhaft ist. Dies ist aufgrund der automatisierten Selektion der Einzeltropfenmessungen, wie sie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben ist, jedoch nur selten der Fall.

Laut Johnson und Patel [38] bleibt das Strömungsfeld um eine Kugel etwa bis zur Reynolds-Zahl $Re = 210$ stationär und rotationssymmetrisch um die Achse der Anströmrichtung. Mit steigender Reynolds-Zahl geht die Rotationssymmetrie verloren, aber das Strömungsfeld behält eine Symmetrieebene und bleibt zunächst stationär. Der Umschlag zu einer instationären, periodischen Strömung wird im Bereich $Re = 270 - 300$ beobachtet.

Tomboulides und Orszag [89] beschreiben die gleichen Beobachtungen und Umschlagbereiche. Im Bereich $Re = 285 - 300$ beobachten sie Wirbelablösungen (engl. *Vortex Shedding*) mit einer festen Frequenz. Diese dimensionslose Frequenz (Strouhal-Zahl) liegt im genannten Reynolds-Zahlbereich bei etwa 0,135. Die Existenz einer Symmetrieebene haben sie für Reynolds-Zahlen bis $Re = 450$ beobachtet. Diese geht für höhere Reynolds-Zahlen verloren und die Orientierung der Wirbelablösung wird als chaotisch beschrieben. Bei Reynolds-Zahlen $Re > 500$ treten kleinskalige Strukturen auf, die auf Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten der zylindrischen Scherschichtströmung zurückgeführt werden, und die Strömung wird als turbulent angesehen. Auch bei einer Reynolds-Zahl von $Re = 1000$ sind jedoch noch großskalige Nachlaufstrukturen erkennbar, für die sie eine Strouhal-Zahl von $St = 0,195$ angeben.

Goldburg und Florsheim [27] geben für frei fallende Kugeln die empirische Korrelation

$$St = 0,387 \left(1 - \frac{270}{Re} \right) \quad (7.4)$$

an. Sie basiert auf Experimenten bei Reynolds-Zahlen bis $Re = 700$ und gibt für diese Reynolds-Zahl eine Strouhal-Zahl von $St = 0,238$ aus.

Dieser Vergleich soll nur als Anhaltspunkt dienen, da bei den hier betrachteten frei fallenden Tropfen vor allem die folgenden drei Aspekte gegenüber den Beispielen mit umströmten Kugeln zu bedenken sind:

1. Die Tropfenoberfläche hat meist nicht die Form einer Kugel, sondern wird durch die wirkenden äußeren Kräfte verformt. Vor allem das Ablösen von der Kapillaren führt zu einer Oszillation zwischen prolater und oblater Tropfenform, die erst langsam abklingt und bei großen Tropfen im Messvolumen noch deutlich sichtbar ist.
2. Im Gegensatz zu einer festen Kugel kann sich innerhalb des Tropfens eine Strömung ausbilden. Dies kann zu einer Reduktion der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfenoberfläche und der Umströmung führen. Da die Trägheit und dynamische Viskosität der verwendeten Kraftstoffe aufgrund ihrer Dichte wesentlich höher ist

als die des umgebenden Stickstoffs, wird angenommen, dass dieser Effekt eine untergeordnete Rolle spielt. Sollte sich die Tropfentemperatur jedoch der kritischen Temperatur des Kraftstoffs nähern, sinkt auch der Dichteunterschied.

3. Die Tropfen sind senkrecht zu ihrer Anströmrichtung frei beweglich. Goldberg und Florsheim [27] geben an, dass es in ihren Experimenten keinen Einfluss auf die Strouhal-Zahl hatte, ob Bewegungen des umströmten Körpers quer zu seiner Anströmrichtung möglich oder ausgeschlossen waren. Die Kugel besaß mit $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ nur eine geringfügig größere Dichte als das umströmende Wasser. Bei der Betrachtung der Tropfen ist anzunehmen, dass der Einfluss der freien Beweglichkeit auf den Nachlauf noch geringer ist, da bei ihnen das Dichteverhältnis zu ihrer Umgebung deutlich größer ausfällt.

7.1.1 Qualitative Betrachtung der Nachläufe

In diesem Abschnitt werden typische Beobachtungen, die für alle Kraftstoffe gültig sind, am Beispiel von Diethylethertropfen vorgestellt. Der Tropfengenerator wurde für die Ablösung von Diethylether mit einer Versorgungsspannung von 6 kV betrieben.

Einzeltropfen

Abbildung 7.1 zeigt die Ergebnisse zweier Einzeltropfenmessungen der gleichen Messserie. Das heißt, sie wurden innerhalb eines Zeitraums von maximal zwanzig Minuten mit dem gleichen Kraftstoff bei gleichen Betriebsbedingungen und in gleichem Abstand

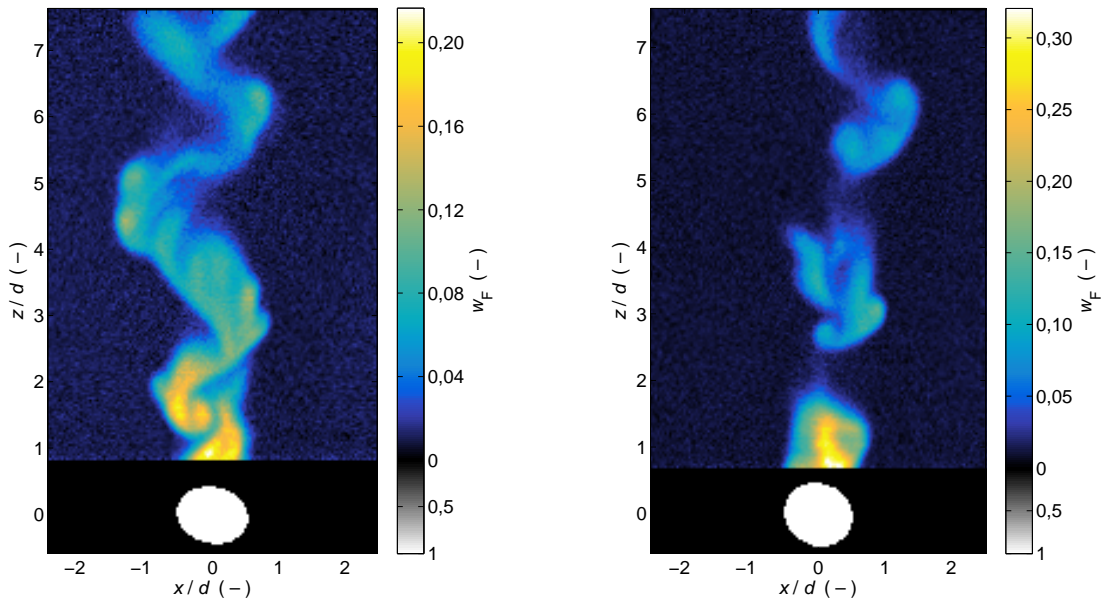


Abbildung 7.1: Typische Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils w_F mit $d = 0,86 \text{ mm}$, $Re = 428$ (links) und mit $d = 0,85 \text{ mm}$, $Re = 418$ (rechts); Diethylethertropfen bei $p = 60 \text{ bar}$, $T_\infty = 513 \text{ K}$ und $T_T = 433 \text{ K}$

zur Kapillare aufgezeichnet. Die Betriebsbedingungen sind $p = 60$ bar, $T_\infty = 513$ K und $T_T = 433$ K, der Abstand zwischen Bildmitte und Kapillare beträgt $\Delta z_{KM} = 16$ mm. Oberhalb der Unterkante des Laserlichtschnitts ist die Verteilung des Kraftstoffmassenanteils w_F dargestellt. Darunter wird die durch die Auswerterroutinen erkannte Kontur des Tropfens gezeigt. Das Koordinatensystem in x - und z -Richtung ist in Relation zum jeweiligen Tropfendurchmesser angegeben.

Hinter den beiden Tropfen bildet sich eine Art Wirbelstraße aus. Die mittlere Reynolds-Zahl für diese Messserie beträgt $Re = 492$, womit diese Beobachtung im Einklang mit der oben aufgeführten Literatur steht. Auf der linken Seite von Abbildung 7.1 ist ein Tropfen gezeigt, dessen Wirbelstraße in etwa in der Laserlichtschneitebene liegt. Auf der rechten Seite ist hingegen ein Tropfen gezeigt, dessen Wirbelstraße wohl eher senkrecht zur Lichtschneitebene ausgedehnt ist. So sind die deutlich erkennbaren Lücken in der Kraftstoffkonzentration des Nachlaufs zu erklären, die auch entlang einer gedachten Linie bei $x/d = 0$ in der linken Abbildung auftreten. In der linken Aufnahme lässt sich an der rechten Kante des Nachlaufs bei $x/d = 0,8$ für den Wirbelabstand relativ zum Tropfendurchmesser etwa der Wert $\Delta(z/d)_w = 3,3$ ablesen. Damit ergibt sich die Strouhal-Zahl zu $St = 0,3$.

In Abbildung 7.2 sind zwei weitere Einzeltropfenmessungen dargestellt, jedoch beim niedrigsten verwendeten Druck von 20 bar. Die linke Aufnahme zeigt wiederum den Fall einer Wirbelstraße, die in der Ebene des Laserlichtschnitts liegt und die rechte Aufnahme den Fall einer Wirbelstraße, die senkrecht zur Lichtschneitebene orientiert ist. In der rechten Aufnahme sind deutliche Anzeichen einer Symmetrie zu einer Ebene zu erkennen, die senkrecht zum Laserlichtschnitt liegt und gegenüber der y, z -Ebene leicht verkippt ist. Eine solche Symmetrie ist in der rechten Aufnahme von Abbildung 7.1 nicht zu sehen. Diese

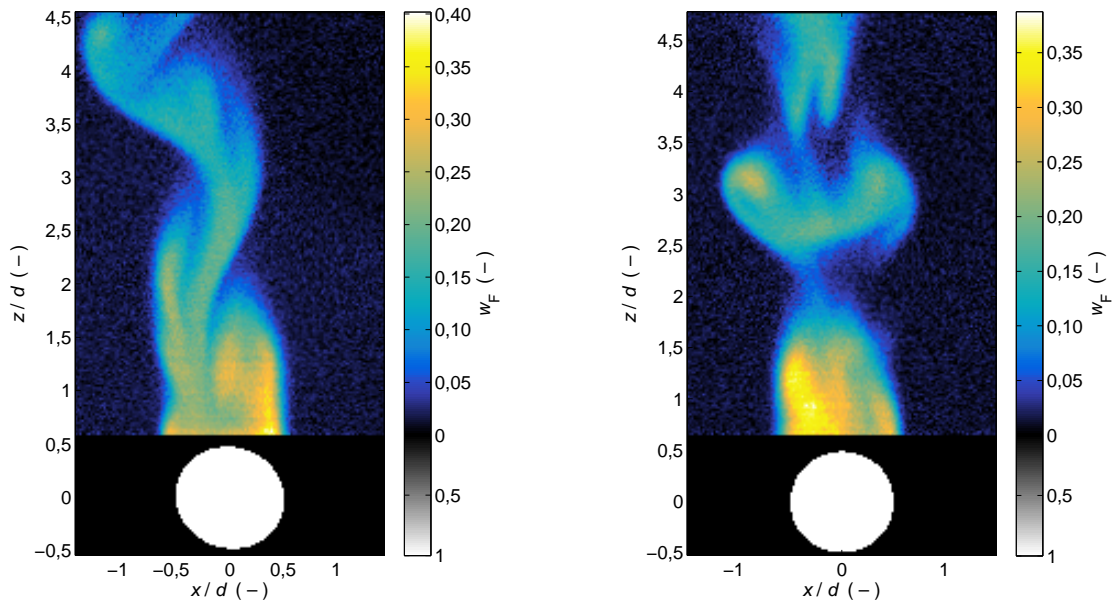


Abbildung 7.2: Typische Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils w_F mit $d = 1,48$ mm, $Re = 365$ (links) und mit $d = 1,43$ mm, $Re = 353$ (rechts); Diethylethertropfen bei $p = 20$ bar, $T_\infty = 473$ K und $T_T = 413$ K

Beobachtung gilt stellvertretend für die Mehrzahl der Tropfen beider Messserien, deren Wirbelstraßen senkrecht zur Lichtschnittebene orientiert sind.

Die Tropfen sind bei 20 bar wesentlich größer als bei der 60-bar-Messung. Dadurch verkleinert sich der auf den Tropfendurchmesser bezogene Bildausschnitt deutlich gegenüber der Messung an kleineren Tropfen. Während der Nachlauf bei der 20-bar-Messung bis etwa $z/d = 4,5$ sichtbar ist, kann der Nachlauf der 60-bar-Messung bis $x/d = 7,5$ beobachtet werden. Aus diesem Grund lassen sich aus den Aufnahmen bei 20 bar keine Wirbelabstände bestimmen.

Serien von Einzeltropfen

Abbildung 7.3 zeigt beispielhaft zehn aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen der Kraftstoffkonzentration derselben Messserie, aus der auch die Tropfen aus Abbildung 7.1 stammen. Die Farbskala ist auf die maximale Kraftstoffkonzentration jeder Messung angepasst. Aus Platzgründen wird auf die Darstellung der Farbskalen und der Koordinatensysteme verzichtet. Die Konzentrationsverteilung einiger Tropfen verläuft nicht entlang einer senkrechten Bahn. Stehen ausschließlich die Informationen aus Abbildung 7.3 zur Verfügung, lässt sich nicht beurteilen, ob diese Tropfen senkrecht fallen und ihre Nach-

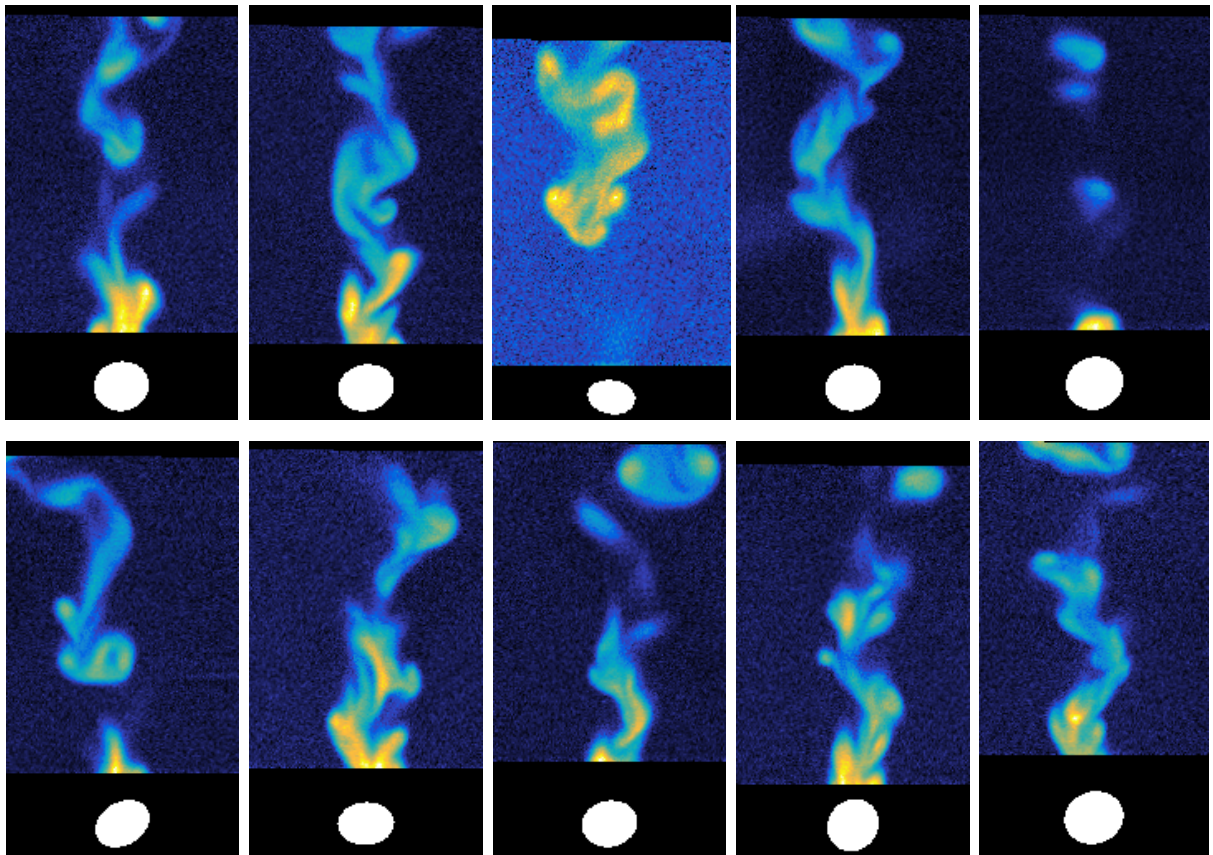


Abbildung 7.3: Aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils an Diethylethertropfen mit $d = 0,97$ mm und $Re = 492$ bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 513$ K und $T_T = 433$ K

läufe verweht wurden oder ob die Tropfen wirklich keine senkrechte Bahn beschreiben, da diese Bilder nicht mehr die Information über die absolute x -Position enthalten. Eine Betrachtung der Rohbilder zeigt jedoch, dass bei allen Tropfennachläufen an der Messposition, mit dem kürzesten Abstand zwischen Bildmitte und Kapillare ($\Delta z_{\text{KM}} = 16 \text{ mm}$) die Wirbelstraße oben etwa aus der Bildmitte entspringt und zur jeweiligen Tropfenposition führt.

Dies spricht dafür, dass die x -Position der Wirbelstraße durch die Trajektorie des Tropfens und nicht durch äußere Strömungen dominiert wird. Die Tropfen fallen demnach bei hohen Temperaturen sehr häufig nicht lotrecht. Dies erschwert auch den Versuch, den Tropfennachlauf mit einem Laserlichtschnitt zu vermessen. Das mittlere und das rechte Bild der oberen Reihe zeigen Tropfen, deren Nachläufe zu großen Teilen nicht im Lichtschnitt verlaufen.

Dass der schwarze Bereich über und unter dem Bereich der Konzentrationsverteilung in seiner Größe variiert, liegt daran, dass der Abstand zwischen Tropfenmittelpunkt und Laserlichtschnittunterkante für jeden Tropfen etwas anders ausfällt. Um später Mittelwert- und Standardabweichungsverteilungen in einem System mit räumlich überlagerten Tropfenmittelpunkten berechnen zu können, wurden diese Bereiche wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, mit *nan* aufgefüllt. In dieser Abbildung sind die Tropfenmittelpunkte nicht exakt auf der gleichen Höhe, da die Höhe der Bereiche, die zur Anzeige der Tropfenkontur eingefügt werden, von der jeweiligen Tropfengröße abhängig sind.

Beim mittleren Tropfen der oberen Reihe in Abbildung 7.3 fällt auf, dass die Kraftstoffkonzentration direkt über dem Tropfen im Gegensatz zu allen anderen Messungen etwa der geringen Hintergrundkonzentration entspricht. Dies könnte daran liegen, dass dieser Tropfen leicht vor oder hinter dem Laserlichtschnitt entlang gefallen ist, jedoch ist auch denkbar, dass der Nachlauf nur außergewöhnlich stark aus der Laserlichtschnittebene herausgeschwenkt hat. Bei hohen Kammer- und Tropfengeneratortemperaturen ist dies gelegentlich zu beobachten. Wenn der Tropfen den Lichtschnitt deutlich verfehlt hat, so wird diese Messung im Vorfeld aussortiert, doch Messungen wie diese, bei denen der Tropfen unter dem Laserlichtschnitt noch hell genug und zusätzlich Signal im Nachlauf erscheint, werden nicht aussortiert.

An dieser Aufnahme fällt außerdem auf, dass die Messwerte der Kraftstoffkonzentration der Umgebung deutlich sichtbarem Rauschen unterliegen und im Mittelwert deutlich höher wirken, als bei den anderen Tropfen. Dies ist der Fall, da der gemessene Maximalwert der Kraftstoffkonzentration, mit dem das jeweilige Bild skaliert wurde, bei dieser Messung mit $w_{\text{F}} = 0,08$ deutlich geringer ausfällt.

Die Kraftstoffkonzentration in der Umgebung beträgt bei dieser Messung etwa $w_{\text{F}} = 0,01$, womit sie sich nicht von der der anderen Tropfen unterscheidet. Der Stoffmengenanteil der Umgebung beträgt dabei $x_{\text{F}} = 0,0038$. Die Darstellung des Kraftstoffmassenanteils anstatt des -molanteils hebt also die Kraftstoffkonzentration der Umgebung besonders hervor, da die Molmasse des Diethylethers etwa 2,6 mal höher ist als die von Stickstoff und die mittlere Molmasse des Gemischs in der Umgebung noch annähernd der von reinem Stickstoff entspricht. Die Massenanteile höherer Kraftstoffkonzentrationen werden dagegen etwas weniger stark gegenüber den entsprechenden Molanteilen angehoben. Dieser

Effekt ist je nach Kraftstoff unterschiedlich stark ausgeprägt, da sich die Molmassen der Kraftstoffe stark unterscheiden. Er ist jedoch bei allen Kraftstoffen vorhanden, da sie alle mindestens die doppelte Molmasse von Stickstoff besitzen.

Zum Vergleich mit Abbildung 7.3 sind in Abbildung 7.4 die Ergebnisse von zehn Einzeltropfen dargestellt, die aufeinanderfolgend bei 20 bar und wesentlich niedrigeren Temperaturen ($T_\infty = 393\text{ K}$ und $T_T = 353\text{ K}$) gemessen wurden. Aufgrund der niedrigen Temperaturen sind bei dieser Serie in allen Einzelmessungen die maximalen Kraftstoffkonzentrationen etwas geringer (typischerweise etwa $w_F = 0,2$) und das Messsignal aufgrund des geringeren Drucks bei gleicher Kraftstoffkonzentration deutlich niedriger, weshalb das Hintergrundsignal bei den Einzeltropfenmessungen dieser Serie etwas stärker hervortritt.

Obwohl die Reynolds-Zahl mit $Re = 681$ etwas höher liegt als bei der 60-bar-Vergleichsserie, wirken die Nachläufe wesentlich regelmäßiger und weniger turbulent. Da bei diesen Bedingungen die Tropfenerzeugung und die Trajektorie der Tropfenbewegung sehr reproduzierbar sind, sind bis auf sehr wenige Ausnahmen alle Einzeltropfenmessungen auswertbar. Aufgrund der sehr großen Tropfendurchmesser ist davon auszugehen, dass viele Tropfen annähernd mittig getroffen werden. Außerdem haben die Nachläufe großer Tropfen ebenfalls einen großen Durchmesser. Dies hat zur Folge, dass sehr wenige Tropfen-nachläufe aus dem Laserlichtschnitt verschwinden. Die genannten Effekte können weitere

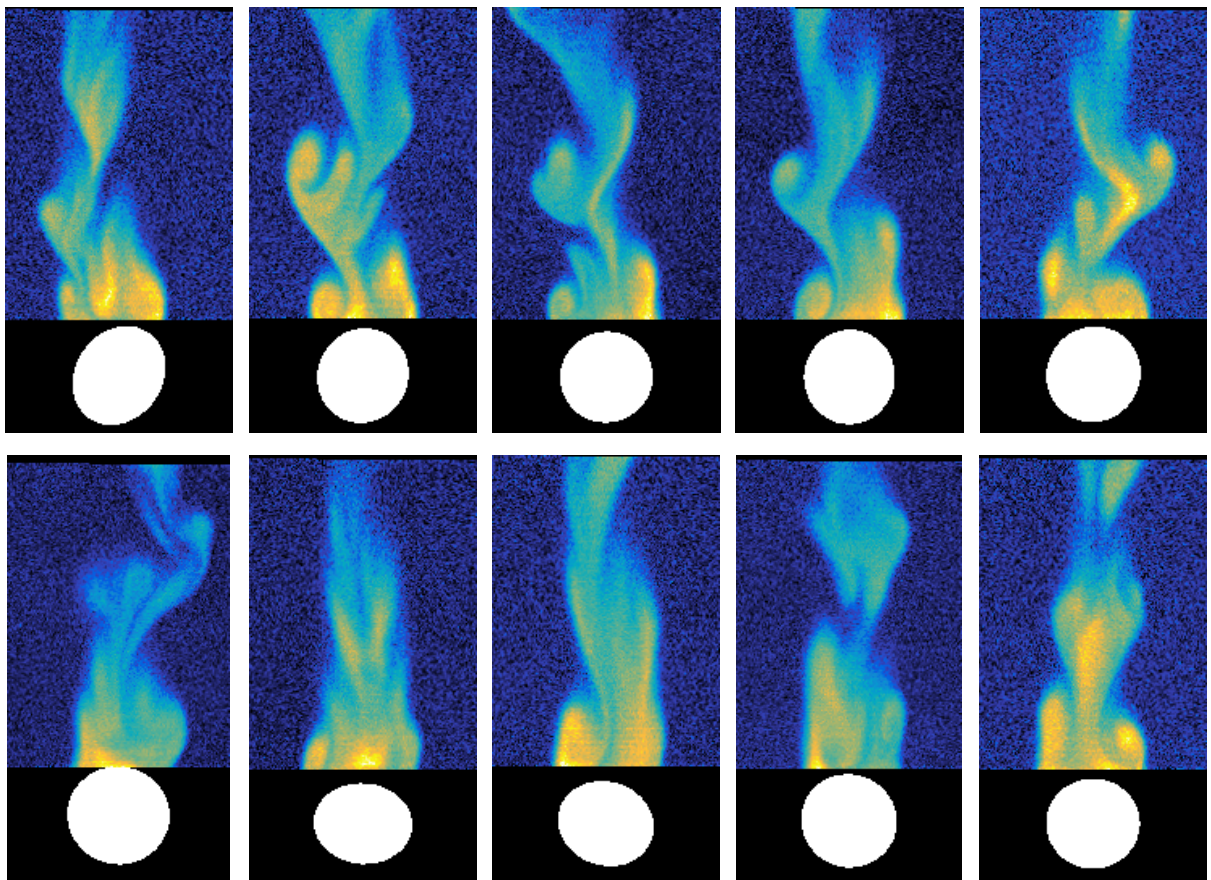


Abbildung 7.4: Aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils an Diethylertropfen mit $d = 1,76\text{ mm}$ und $Re = 681$ bei $p = 20\text{ bar}$, $T_\infty = 393\text{ K}$ und $T_T = 353\text{ K}$

Gründe dafür sein, dass die Tropfennachläufe großer Tropfen regelmäßiger und weniger turbulent erscheinen.

Mittelwerte und Standardabweichungen der Kraftstoffkonzentration

Um Vergleichsdaten zum Beispiel für die Validierung numerischer Simulationen der Kraftstoffkonzentrationsverteilung im Tropfennachlauf bereitstellen zu können, werden aussagekräftige Statistiken über die Einzelmessungen unter konstanten Randbedingungen benötigt. Im Folgenden wird der im Rahmen dieser Arbeit hierzu verfolgte Ansatz anhand der beiden zuletzt gezeigten Messserien erklärt.

Zunächst soll die räumliche Verteilung der Kraftstoffkonzentration betrachtet werden. Dazu wird der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichungen über alle Einzeltropfen einer Messserie gebildet. Das Ergebnis für die 60-bar-Beispielserie ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Die mittlere Konzentrationsverteilung (links) wirkt sehr glatt und zeigt einen kontinuierlichen Abfall der Konzentration mit zunehmendem Abstand vom Tropfen in radialer und axialer Richtung. Außerdem ist ein leichter Rückgang der Kraftstoffkonzentration von ihrem Maximum aus gesehen in Richtung des Tropfens zu beobachten. Dieser Effekt hat seine Ursache darin, dass in den ersten Zeilen über der Laserlichtschnittoberkante der Mittelwert der Konzentrationsverteilung über deutlich weniger Einzeltropfenmessungen gemittelt ist als in der Bildmitte. Dies lässt sich nicht vermeiden, wenn Mittelwerte in der Nähe der Tropfen ausgewertet werden sollen, da wie oben beschrieben, in jeder Einzelmessung der Abstand zwischen Tropfen und Laserlichtschnittunterkante etwas variiert. Bereiche für die keine Konzentrationsmesswerte vorliegen sind mit *nan* aufgefüllt und werden bei der Berechnung von Mittelwert und Standardabweichungen ignoriert. Damit eine

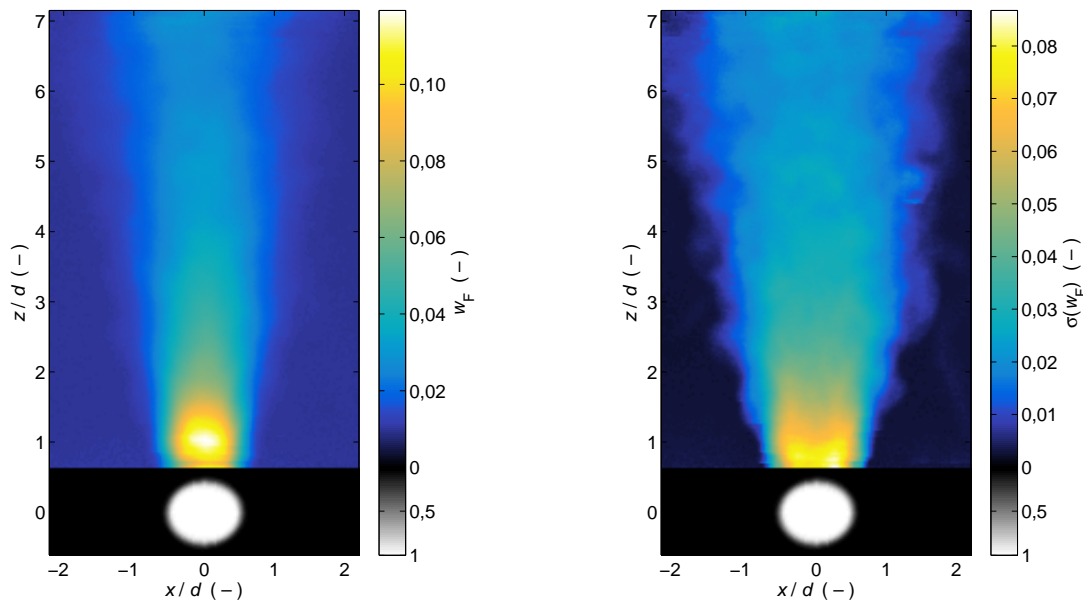


Abbildung 7.5: Messwerte des Kraftstoffmassenanteils für alle 517 Tropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 513$ K und $T_T = 433$ K; Mittelwerte (links) und Standardabweichungen (rechts); Diethylethertropfen mit $d = 0,97$ mm und $Re = 492$

Zeile überhaupt angezeigt wird, muss die Anzahl der von *nan* verschiedenen Messerte pro Pixel einen Schwellwert überschreiten. Dieser Schwellwert ist für alle in diesem Kapitel gezeigten Mittelwert- und Standardabweichungsverteilungen mit 100 festgelegt worden. All dies gilt auch für die ersten Zeilen am oberen Rand des Bildes.

Unter dem Bereich der Konzentrationsdarstellung ist die mittlere Tropfenkontur der Messserie als Häufigkeitsverteilung von null bis eins dargestellt. An dem sehr schmalen Bereich, in dem der Übergang zwischen 10 % und 90 % stattfindet (hier $100\text{ }\mu\text{m}$), kann abgelesen werden, wie ähnlich sich die Tropfen der jeweiligen Serie hinsichtlich ihrer Form und Größe waren.

Während die Mittelwertverteilung überwiegend glatt aussieht und damit ausreichend nah an den Erwartungswert konvergiert zu sein scheint, zeigt die Standardabweichungsverteilung deutliche Strukturen am Rand des Nachlaufs. Zumindest in diesem Bereich ist die Anzahl der betrachteten Tropfen nicht ausreichend, um Werte für die Standardabweichung zu erhalten, die nah genug an ihren Erwartungswert konvergiert sind.

In dieser Messserie aus 1600 Einzeltropfenmessungen waren nur 517 auswertbar. Das liegt wie oben beschreiben an der schlechten Reproduzierbarkeit der Tropfenablösung und der Trajektorie der Tropfenbewegung bei hohen Temperaturen und ist die niedrigste Trefferquote aller Diethylether-Messserien. Von diesen 517 Tropfen zeigen jedoch bei weitem nicht alle über die gesamte Bildhöhe Zeichen eines Nachlaufs.

Abbildung 7.6 zeigt Mittelwert- und Standardabweichungsverteilung derselben Messserie, die nur über die Bilder berechnet wurden, bei denen der Nachlauf über einen Großteil der Bildhöhe im Lichtschnitt liegt. Um diese Mittelwerte und Standardabweichungen zu berechnen, wird ein Schwellwert festgelegt, den die mittlere Kraftstoffkonzentration einer

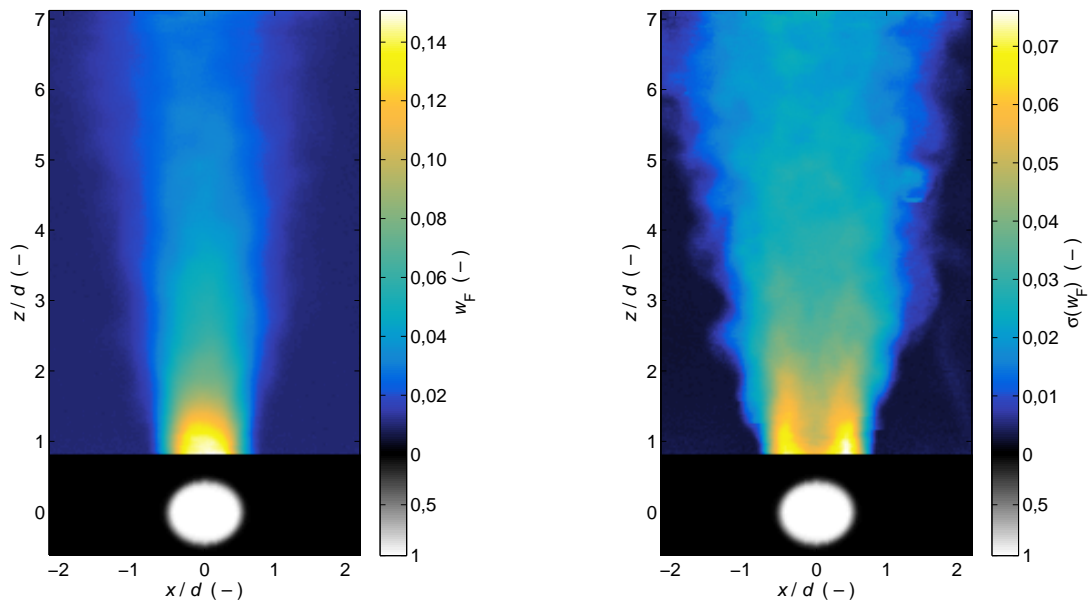


Abbildung 7.6: Messwerte des Kraftstoffmassenanteils für 370 ausgewählte Tropfen einer Messserie bei $p = 60\text{ bar}$, $T_\infty = 513\text{ K}$ und $T_T = 433\text{ K}$; Mittelwerte (links) und Standardabweichungen (rechts); Diethylethertropfen mit $d = 0,97\text{ mm}$ und $Re = 492$

Bildzeile überschreiten muss. Dieser Schwellwert wird gewählt aus der mittleren Hintergrundkonzentration des Kraftstoffs einer Messserie und ihrer Standardabweichung über alle Pixel und Einzelmessungen aus dem Bereich, in dem der Vektor für die Laserlichtschnittkorrektur berechnet wird. Der Schwellwert berechnet sich nach $x_{F,H} + 2\sigma(x_{F,H})$. Dieser Vergleich findet an Stoffmengen (Molenbrüchen) statt. Ein Bild wird verwendet, wenn der Schwellwert vom Mittelwert der Kraftstoffkonzentration von mindestens 70 % der Bildzeilen in den mittleren beiden Vierteln der Bildhöhe überschritten wird. Für die Auswahl werden also nur die Bildzeilen im oberen und unteren Viertel der Bildhöhe ignoriert.

Das Ergebnis zeigt höhere Mittelwerte über die gesamte Höhe des Messvolumens. In der Verteilung der Standardabweichung bildet sich die, in Abbildung 7.5 nur im Ansatz erkennbare, Doppelhornstruktur direkt über dem Tropfen deutlich stärker aus. Die Werte der Standardabweichungen gehen leicht zurück. Dabei gilt es, die Maximalwerte an der Farbskala zu beachten.

Abbildung 7.7 zeigt die Verteilung der Mittelwerte und Standardabweichungen über alle 943 auswertbaren Einzelmessungen der 20-bar-Serie. Die Verteilung der mittleren Konzentrationen weist eine deutliche Struktur auf, die auch in einigen Nachläufen aus Abbildung 7.4 wiederzuerkennen ist. Die Anzahl der Aufnahmen der 20-bar-Serie sollte nach der Betrachtung für Abbildung 7.3 ausreichend hoch sein, so dass die Mittelwerte ausreichend nah an ihre Erwartungswerte konvertiert sind. Es ist deshalb anzunehmen, dass bei diesen Bedingungen die Tropfenerzeugung und die Trajektorie des Tropfens so reproduzierbar sind, dass feste Strukturen im Nachlauf immer wieder auftreten, die auch im Mittelwert sichtbar werden.

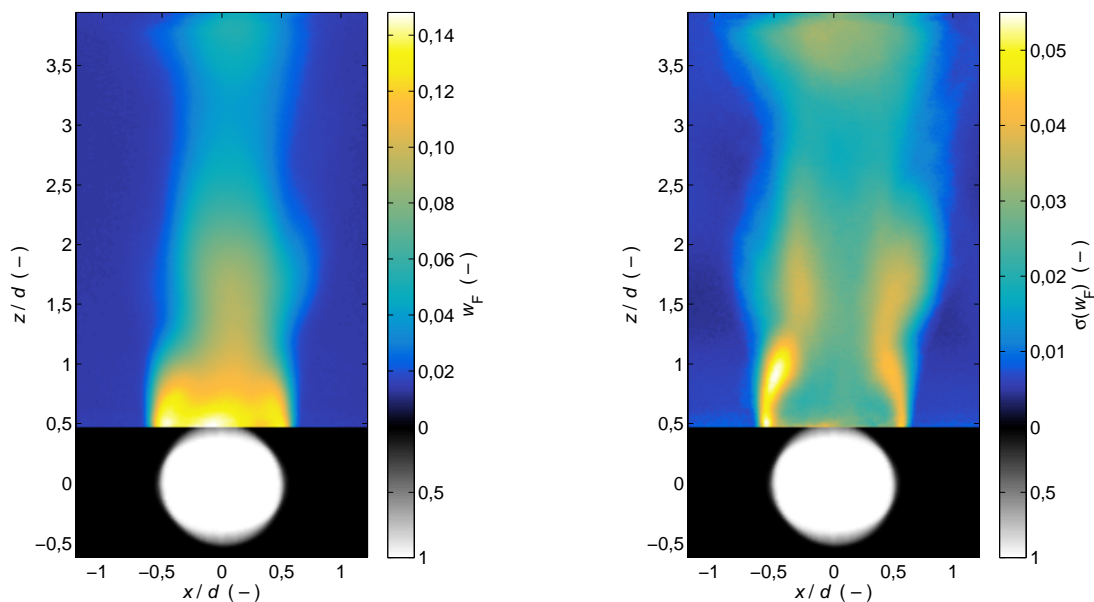


Abbildung 7.7: Messwerte des Kraftstoffmassenanteils für alle 943 Tropfen einer Messserie bei $p = 20$ bar, $T_\infty = 393$ K und $T_T = 353$ K; Mittelwerte (links) und Standardabweichungen (rechts); Diethylethertropfen mit $d = 1,76$ mm und $Re = 681$

Bei dem Vergleich der beiden Messserien anhand ihrer Einzelbilder aus Abbildung 7.3 und 7.4 wird deutlich, dass bei stark unterschiedlichen Bedingungen auch die Messdaten sehr unterschiedliche Charakteristika aufweisen. Während die Kraftstoffkonzentrationsfelder bei der 60-bar-Messserie große Unterbrechungen aufweist und einige Tropfen nicht getroffen worden sind, sind fast alle Tropfennachläufe der 20-bar-Serie ohne Unterbrechung sichtbar. Dies äußert sich auch in der Anzahl der Bilder, deren Nachlauf über einen Großteil der Höhe des Messvolumens sichtbar ist, was bei der 20-bar-Serie für 796 der Einzeltropfenmessungen der Fall ist.

Das Ergebnis der Berechnung der Mittelwert- und Standardabweichungsverteilung über diese 796 Einzeltropfenmessungen für die 20-bar-Serie ist in Abbildung 7.8 gezeigt. Wie aufgrund der geringen Zahl der für diese Berechnung ignorierten Einzeltropfenmessungen zu erwarten, ist qualitativ kein Unterschied zwischen den Abbildungen 7.7 und 7.8 zu erkennen. Die Maximalwerte von Mittelwert und Standardabweichung ändern sich nur geringfügig.

Nachfolgend wird für die Darstellung von Mittelwert- und Standardabweichungsverteilungen ausschließlich die Berechnung auf Basis der Einzeltropfenmessungen verwendet, die das Kriterium erfüllen, dass ihr Tropfennachlauf über einen großen Bildbereich sichtbar ist.

7.1.2 Temperaturmessung

In diesem Abschnitt werden für alle Kraftstoffe gültige Beobachtungen am Beispiel von Diethylethertropfen vorgestellt.

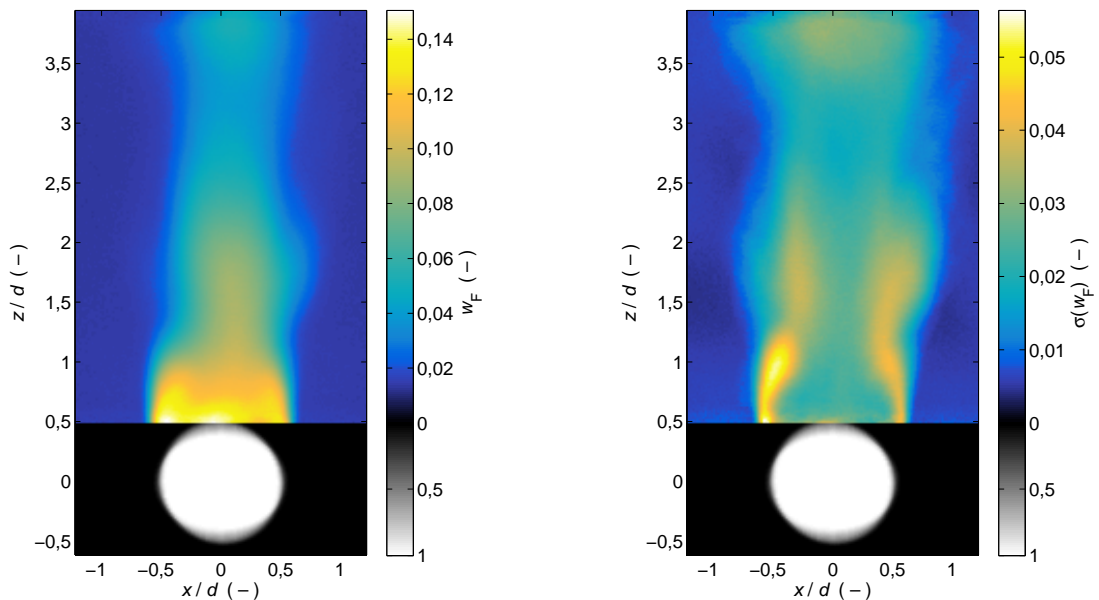


Abbildung 7.8: Messwerte des Kraftstoffmassenanteils für 796 ausgewählte Tropfen einer Messserie bei $p = 20$ bar, $T_\infty = 393$ K und $T_T = 353$ K; Mittelwerte (links) und Standardabweichungen (rechts); Diethylethertropfen mit $d = 1,76$ mm und $Re = 681$

Vergleich der Korrelationen zwischen Konzentration und Temperatur

Wie am Ende von Abschnitt 5.2.3 beschrieben, soll nun überprüft werden, ob die Korrelation zwischen Konzentration und Temperatur im Tropfennachlauf eine Abhängigkeit vom vertikalen Abstand zum Tropfen aufweist.

Dies wird hier am Beispiel der drei bisher verwendeten Tropfenserien betrachtet. Abbildung 7.9 zeigt im linken Diagramm das Ergebnis für die Berechnung der Korrelation zwischen der Kraftstoffkonzentration und der Temperatur anhand der Temperatur bei einem Stoffmengenanteil von $x_F = 0,1$ in verschiedenen Abständen z/d zum Tropfenmittelpunkt. Zusätzlich ist als Gerade noch die Temperatur gezeigt, die jeweils mit den Konzentrationswerten aus dem gesamten Messvolumen berechnet worden ist.

Für die 60-bar-Serie liegt die größte Abweichung zwischen der Temperatur für das gesamte Messvolumen und der lokalen Temperatur bei $x_F = 0,1$ bei 1,4 K (0,3 %), bei beiden 20-bar-Messserien liegt die maximale Abweichung bei 2,4 K (etwa 0,6 %). Es ist kein systematischer Trend im Verlauf der Temperaturen über den Abstand zum Tropfen z/d erkennbar. Deshalb wird angenommen, dass die Korrelation, die aus Daten des gesamten Messvolumens berechnet wird, auch im gesamten Messvolumen gültig ist.

Auf der rechten Seite von Abbildung 7.9 sind die Ergebnisse derselben Serien für die Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur gezeigt. Alle drei Kurven weisen einen ähnlichen Verlauf auf, wobei die Steigung der Kurven für die 60-bar-Serie und die Serie bei 20 bar und $T_\infty = 393$ K zwischen $w_F = 0,5$ und 0,6 bereits fast in einen horizontalen Verlauf übergehen. Dies ist für alle Kurven zu beobachten, wenn sie sich der Taulinie nähern. Der Temperaturrückgang mit steigender Konzentration ist sehr deutlich und so für alle vermessenen Kraftstoffe in allen Temperatur- und Druckbereichen zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die Oberflächentemperaturen der Tropfen

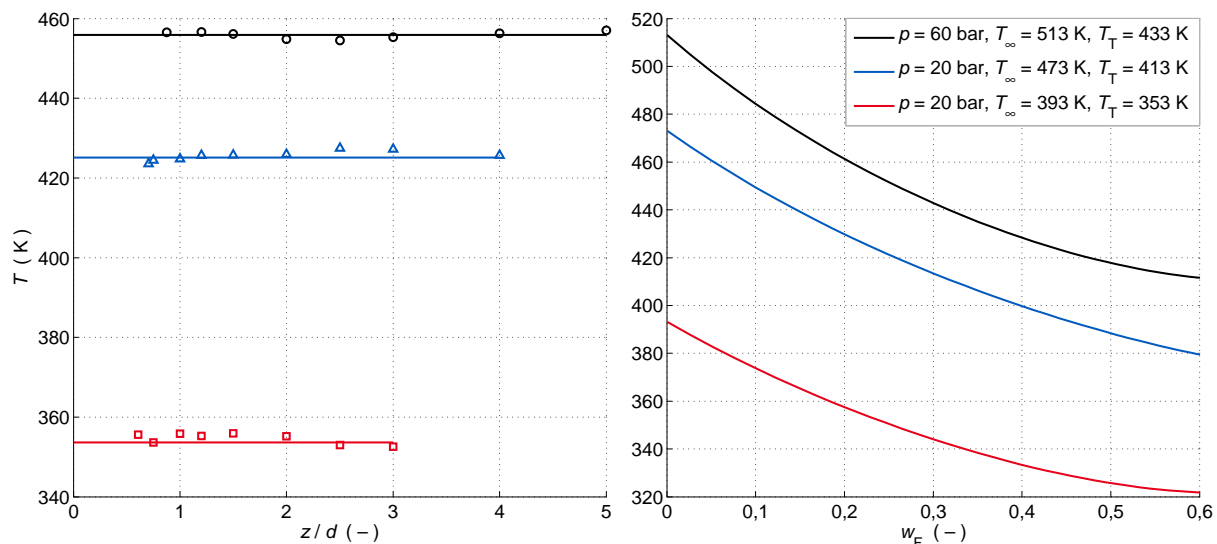


Abbildung 7.9: Berechnete Temperaturen für $x_F = 0,1$ in Abhängigkeit der Position im Abstand z/d zum Tropfenschwerpunkt (links); Berechnete Korrelationen zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur für das gesamte Messvolumen (rechts); drei Messserien, Legende für beide Diagramme gültig

deutlich unter den Kammertemperaturen liegen, denn ein Anstieg der Gastemperatur in Richtung der Tropfenoberfläche ist nicht zu erwarten.

Solch niedrigere Oberflächentemperaturen lassen sich nur dadurch erklären, dass die Tropfen bei den betrachteten Bedingungen erheblicher Kühlung aufgrund der Verdampfung unterliegen.

Ist das Phasengleichgewicht für das betrachtete Gemisch zwischen Kraftstoff und Stickstoff bekannt, so kann die Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Gastemperatur bis zum Kreuzungspunkt mit der Taulinie berechnet werden. Am Kreuzungspunkt ließen sich so die Oberflächentemperatur des Tropfens und die Sättigungskonzentration des Kraftstoffs ablesen. Hierbei gilt es jedoch zu prüfen, ob auch in unmittelbarer Nähe der Tropfenoberfläche noch die Bedingungen für die Gültigkeit der Annahme adiabater Mischung gelten. In der Grenzschicht des Tropfens könnten diffusive Effekte dominieren und die differenzielle Diffusion ($Le \neq 1$) zum Tragen kommen.

Vor allem ist jedoch unsicher, ob die Virialgleichung bei Annäherung an die Taulinie noch zuverlässige Ergebnisse liefert, weshalb auf dieses Vorgehen verzichtet wird. Für die Messung der Gastemperaturen ist das Verhalten der Virialgleichung in der Nähe der Taulinie aber unerheblich, da die gemessenen Kraftstoffkonzentrationswerte nicht in diesen Bereich vordringen.

Temperaturverteilungen

Wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, wird auch die Temperaturverteilung im Nachlauf jedes Einzeltropfens berechnet. Auf Basis der berechneten Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur lässt sich die Temperaturverteilung direkt an den Konzentrationsverteilungen im Nachlauf der Tropfen darstellen.

Abbildung 7.10 zeigt das Ergebnis für die 60-bar-Einzeltropfen aus Abbildung 7.1. Die Temperatur ist direkt hinter der jeweiligen Kraftstoffkonzentration angegeben. Bei einer Kraftstoffkonzentration von $w_F = 0$ wird die Kammertemperatur T_∞ angenommen. Die Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur ist für alle Einzeltropfenmessungen unter gleichen Randbedingungen identisch.

Die Temperatur sinkt gegenüber der Umgebungstemperatur bei beiden Messungen deutlich ab. Im rechten Bild ist die minimale Kraftstofftemperatur deutlich geringer als im linken, da die maximale gemessene Kraftstoffkonzentration relativ betrachtet um fast 50 % höher liegt.

Aus diesen Werten für die Temperaturverteilung der Einzeltropfen lassen sich auch Mittelwertverteilungen der Temperatur berechnen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abbildung 7.11 für die 60-bar-Serie dargestellt. Ganz links ist der arithmetische Mittelwert der Temperatur über alle Einzelmessungen gezeigt. In der Mitte ist die mittlere Temperaturverteilung gezeigt, die sich ergibt, wenn die mittlere Konzentrationsverteilung aus Abbildung 7.6 mithilfe der Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur in eine mittlere Temperaturverteilung umgerechnet wird.

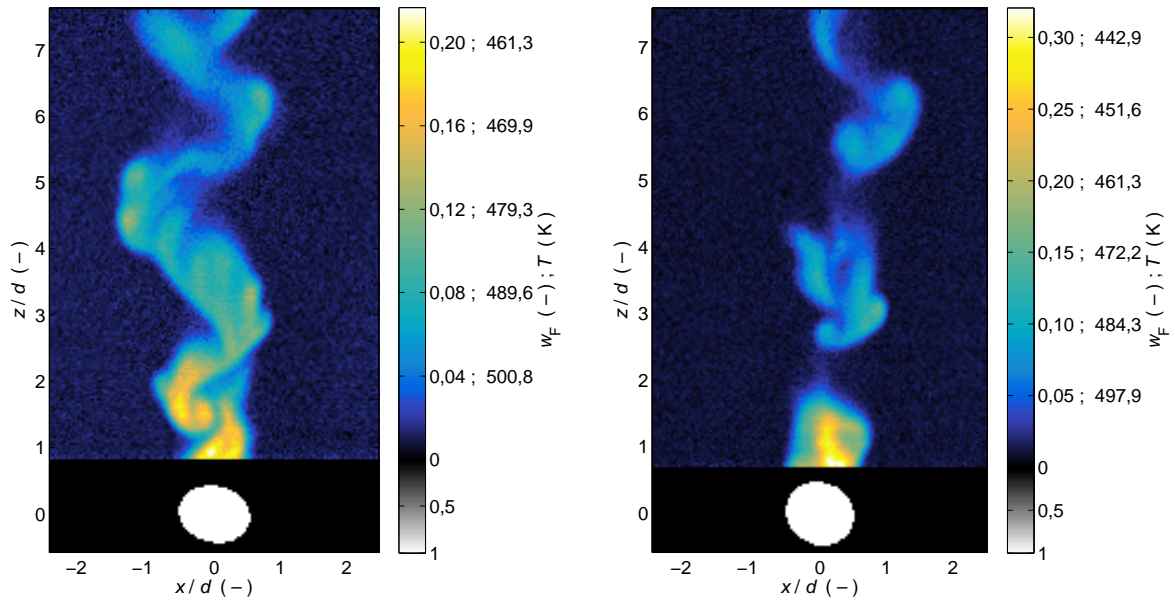


Abbildung 7.10: Typische Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils und der Temperatur mit $d = 0,86$ mm, $Re = 428$ (links) und mit $d = 0,85$ mm, $Re = 418$ (rechts); Diethylethertropfen bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 513$ K und $T_T = 433$ K

Die Temperaturwerte der beiden Verteilungen sind über die gleiche Farbskala aufgetragen. Qualitativ zeigt sich ein leichter Unterschied in der Breite des Bereichs niedriger Temperatur. Im unteren Bereich liegen die Werte der auf Basis der mittleren Konzentrationsverteilung berechneten Temperaturverteilung tiefer.

Um diesen Unterschied besser erkennen und quantifizieren zu können, ist im rechten Bild von Abbildung 7.11 die Differenz der Temperaturwerte der beiden mittleren Temperatur-

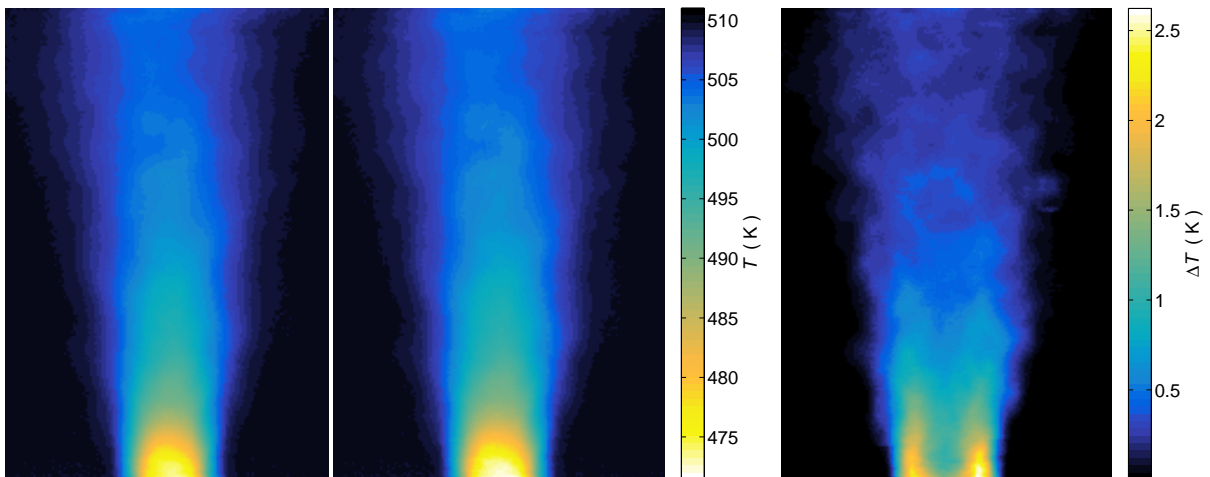


Abbildung 7.11: Mittlere Temperaturverteilung für 370 ausgewählte Tropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 513$ K und $T_T = 433$ K; arithmetisch gemittelte Einzeltemperaturen (links), Temperatur aus Konzentrationsverteilung (Mitte) und Differenz dieser Verteilungen (rechts); Diethylethertropfen mit $d = 0,97$ mm und $Re = 492$

verteilungen gezeigt. Diese ist definiert als $\Delta T = T_1 - T_2$ mit der mittleren Temperatur aus dem linken Bild T_1 und der aus dem mittleren Bild T_2 . Die Verteilung der Temperaturdifferenz sieht der Verteilung der Standardabweichung der Kraftstoffkonzentration aus Abbildung 7.7 ähnlich. Das liegt daran, dass es nur dort zu Unterschieden in der berechneten mittleren Temperatur kommen kann, wo Schwankungen der Konzentration auftreten. Die maximale lokale Temperaturdifferenz beträgt 2,6 K. Im Vergleich zur gesamten Temperaturdifferenz innerhalb des linken Mittelwertbildes von 37,2 K entspricht dies einer relativen Abweichung von 7 %. Bei der betrachteten Serie handelt es sich um diejenige mit der größten Fluktuation in der Kraftstoffkonzentration aller Tropfenserien von Diethylether. Deshalb wird davon ausgegangen, dass sie auch die mit der höchsten Abweichung hinsichtlich der Temperaturberechnung ist. Stichproben bei anderen Kraftstoffen haben dies nicht widerlegt.

Bei der Berechnung der mittleren Temperatur auf Basis der Temperaturverteilungen der Einzeltropfen handelt es sich um die physikalisch sinnvollere Lösung. Aus Platzgründen wird im folgenden trotzdem die Darstellung der Verteilung der mittleren Temperatur in die mittlere Konzentrationsverteilung integriert, indem die Beschriftung der Farbskala um die Angabe der Temperatur bei der jeweiligen Konzentration erweitert ist. Die dargestellte Temperaturinformation entspricht damit der Temperaturverteilung T_2 aus dem mittleren Bild von Abbildung 7.11 mit den entsprechenden Ungenauigkeiten bei der Temperaturberechnung.

Abbildung 7.12 zeigt denselben Vergleich wie Abbildung 7.11, jedoch für die Berechnung der Standardabweichungsverteilung der Temperatur. Die Ergebnisse der beiden Berechnungsmethoden weichen hier sowohl absolut (5,9 K) als auch relativ (31 %) stark voneinander ab. Deshalb wird auf eine Darstellung der Temperaturskala an Standardabweichungsverteilungen der Kraftstoffkonzentration verzichtet.

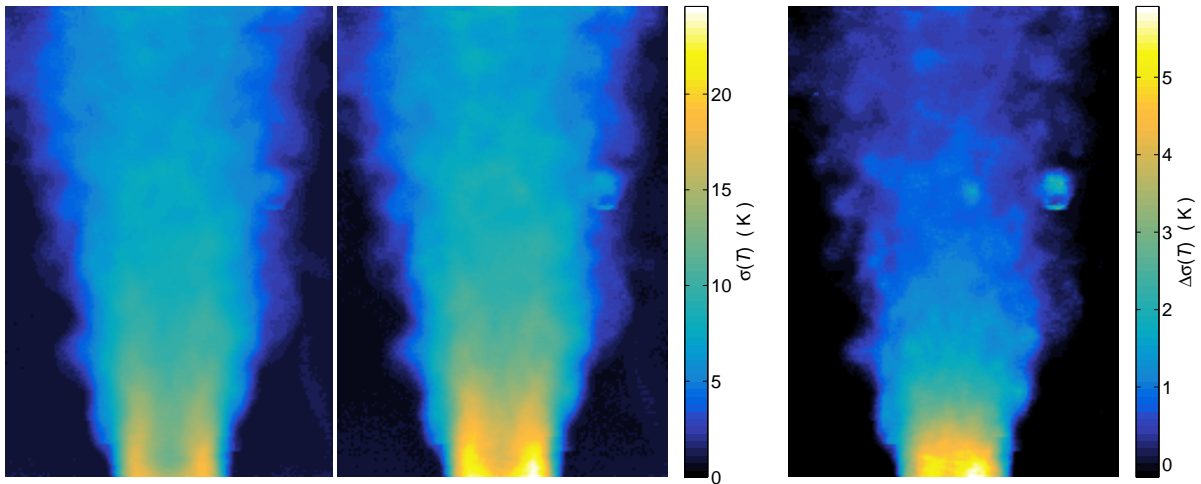


Abbildung 7.12: Standardabweichungsverteilungen der Temperatur für 370 ausgewählte Tropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 513$ K und $T_T = 433$ K; auf Basis der Temperaturverteilungen der Einzelmessungen (links), auf Basis der Standardabweichungen der Konzentration (Mitte) und die Differenz dieser Verteilungen (rechts); Diethylethertropfen mit $d = 0,97$ mm und $Re = 492$

7.2 Kraftstoffspezifische Ergebnisse

In diesem Abschnitt wird für die noch nicht gezeigten kohlenwasserstoffbasierten Kraftstoffe (Aceton und *n*-Heptan) jeweils eine Messserie für die Kraftstoffkonzentration und Temperatur im Nachlauf von Tropfen bei hoher Temperatur und 60 bar vorgestellt. Eine entsprechende *n*-Hexantropfenserie wird im Anhang C gezeigt, da sich die beobachteten Phänomene wiederholen. Bei FK-5-1-12 wird nur die Verteilung der Kraftstoffkonzentration gezeigt, da, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, kein Wert für den Wechselwirkungsparameter der Virialgleichung k_{ij}^V bekannt ist.

7.2.1 Aceton

Für die Ablösung der Acetontropfen wurden Hochspannungspulse mit einer Versorgungsspannung von 4 kV eingesetzt. Bei Acetontropfen ist eine geringere Spannung ausreichend, da das Dipolmoment von Aceton höher ist, als das von Diethylether.

Abbildung 7.13 zeigt die Temperatur und Kraftstoffkonzentrationsverteilung zweier typischer Acetontropfen bei $T_\infty = 533$ K und $T_T = 473$ K. Die Tropfen sind mit einem Durchmesser von $d = 1,22$ bzw. $1,09$ mm trotz höherer Temperaturen der Kammer und des Tropfengenerators wesentlich größer als bei der Vergleichsserie mit Diethylether bei 60 bar. Dadurch ist auch der Bildausschnitt bezogen auf den Tropfendurchmesser kürzer. Dieser Unterschied in der Tropfengröße kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass sowohl der kritische Druck als auch die kritische Temperatur von Aceton deutlich über den kritischen Werten von Diethylether liegen und mit Annäherung zum kritischen Punkt die Oberflächenspannung abnimmt. Der Tropfendurchmesser hängt stark von der

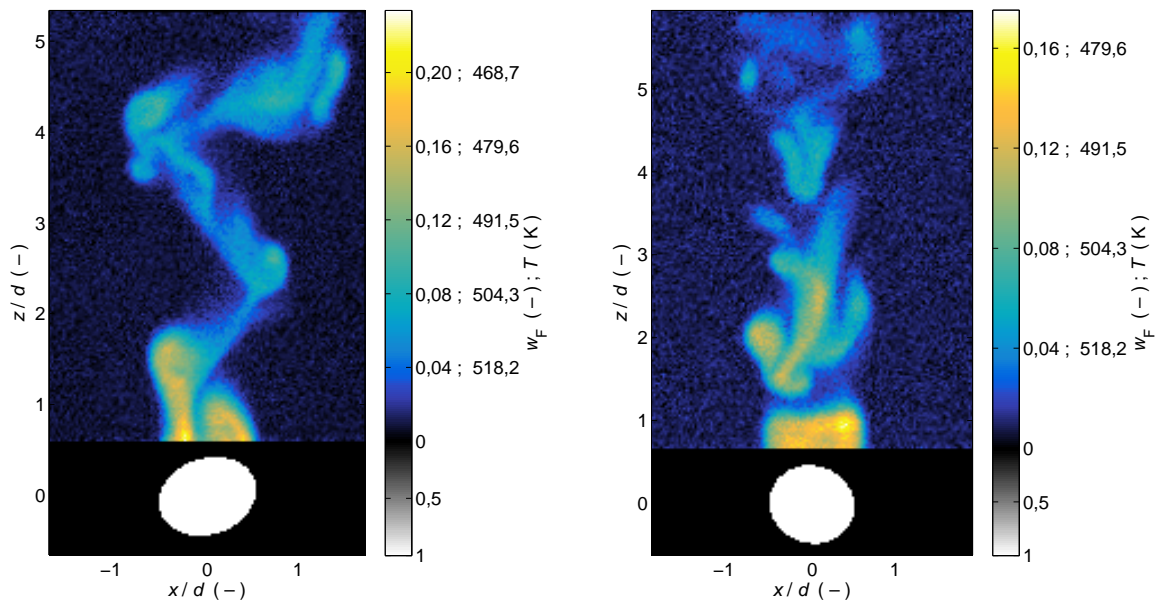


Abbildung 7.13: Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils und der Temperatur mit $d = 1,22$ mm, $Re = 709$ (links) und mit $d = 1,09$ mm, $Re = 635$ (rechts); Acetontropfen bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 533$ K und $T_T = 473$ K

Oberflächenspannung ab, da der Tropfen an der Kapillare nur auf eine von der Oberflächenspannung bestimmte Größe anwachsen kann, bevor er der Schwerkraft nachgibt und nach unten beschleunigt.

Der Hochspannungspuls setzt erst ein, wenn der Tropfen nach unten sinkt und dadurch die Lichtschranke auslöst, die sich direkt unter der Kapillare befindet. So wird das elektrische Feld eingesetzt, um dem Tropfen einen Impuls zur definierten Ablösung zu geben. Bei für den Kraftstoff nahkritischen Temperaturen bietet das elektrische Feld keine Möglichkeit zur Beeinflussung der Tropfengröße, da die Lichtschranke zur Detektion der Position des Tropfens an der Kapillare bei diesen Bedingungen nur mit ausreichend großem Abstand zur Kapillare verwendet werden kann. Verläuft der Laserstrahl der Lichtschranke zu nah an der Kapillare, so wird die Lichtschranke schon durch aus der Kapillare verdampfenden Kraftstoff durchbrochen. Dadurch wird der Hochspannungspuls zu Zeitpunkten ausgelöst zu denen sich gar kein ausreichend großer Tropfen an der Kapillare befindet. Tropfen, deren Größe deutlich unter der Abtropfgröße liegen, können auch durch das elektrische Feld nicht zum Abtropfen bewegt werden.

Der Temperaturunterschied zwischen der Umgebung und dem Tropfennachlauf ist mit 64 K bei $w_F = 0,2$ noch etwas größer als bei den Diethylethertropfen bei ähnlichen Bedingungen ($\Delta T = 52$ K). Der Tropfen auf der linken Seite und sein Nachlauf liegen fast vollständig im Laserlichtschnitt. Die Stouhalzahl lässt sich auf der linken Seite auf $St = 0,4$ abschätzen. Dieser Wert liegt anderthalb mal so hoch wie der Literaturwert für die umströmte Kugel $St = 0,24$ aus Gleichung 7.4.

Der Nachlauf des Tropfens auf der rechten Seite von Abbildung 7.13 scheint in etwa senkrecht zur Laserschnittebene orientiert zu sein und zeigt deshalb den typischen senkrechten Verlauf mit leichten Unterbrechungen. Zeichen von Symmetrie sind in Ansätzen erkennbar.

In Abbildung 7.14 sind zehn aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen derselben Messserie mit einem durchschnittlichen Tropfendurchmesser $d = 1,22$ mm und einer Reynoldszahl von $Re = 714$ gezeigt. Die Nachläufe sehen sich dabei untereinander ähnlicher als die der Messserie an Diethylethertropfen aus Abbildung 7.3. Insgesamt ist die Tropfenerzeugung bei dieser Serie deutlich reproduzierbarer als bei der entsprechenden Diethyletherserie. Dies ist wahrscheinlich ebenfalls auf die höhere Oberflächenspannung zurückzuführen. Jedoch auch das höhere Dipolmoment von Aceton gegenüber Diethylether könnte durch eine stärkere vertikale Beschleunigung der Tropfen zu einer reproduzierbareren Trajektorie beigetragen haben.

Die Verteilungen der gemittelten Kraftstoffkonzentration und Temperatur sind in Abbildung 7.15 dargestellt. Der Maximalwert der Kraftstoffkonzentration ist etwas höher als bei der Vergleichsserie mit Diethylether, die maximalen Standardabweichungen jedoch geringer, was wohl auf die höhere Reproduzierbarkeit der Acetontropfenreihe zurückzuführen ist. In der Verteilung der Standardabweichung ist die Doppelhornform auch bei dieser Serie deutlich zu erkennen.

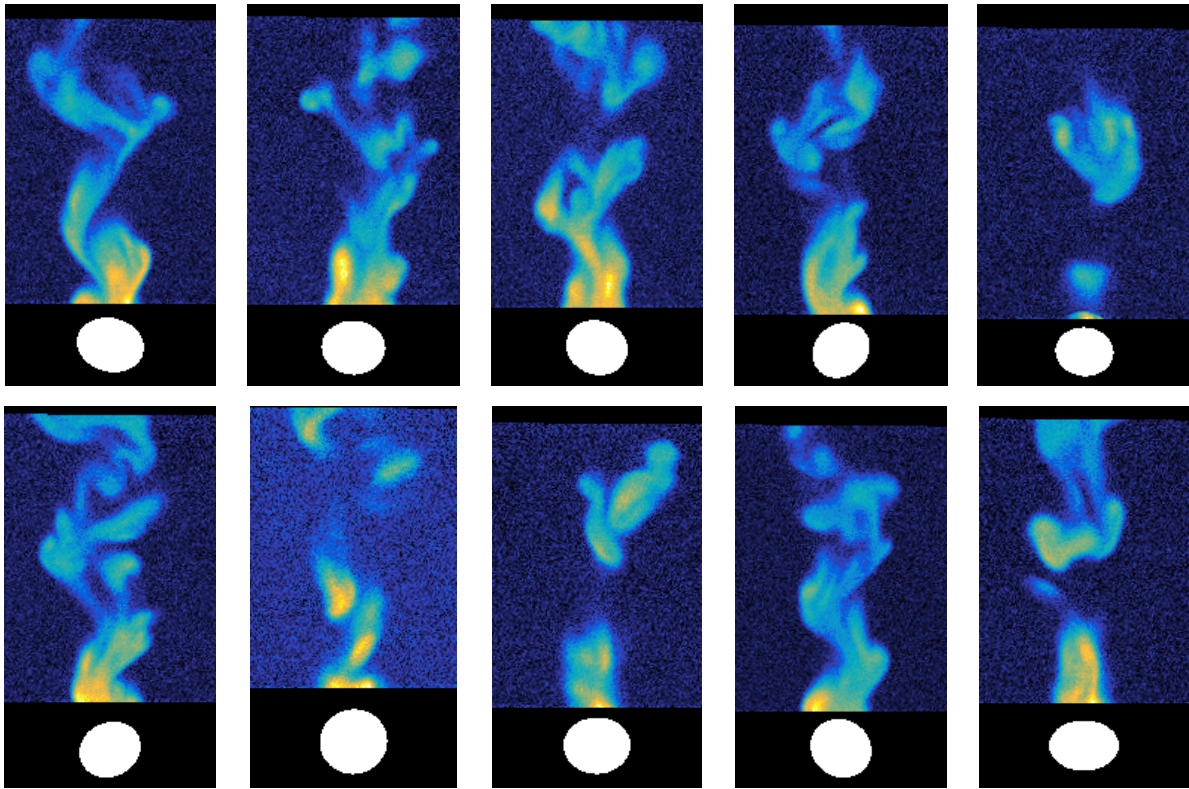


Abbildung 7.14: Aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen an Acetontropfen mit $d = 1,22$ mm und $Re = 714$ bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 533$ K und $T_T = 473$ K

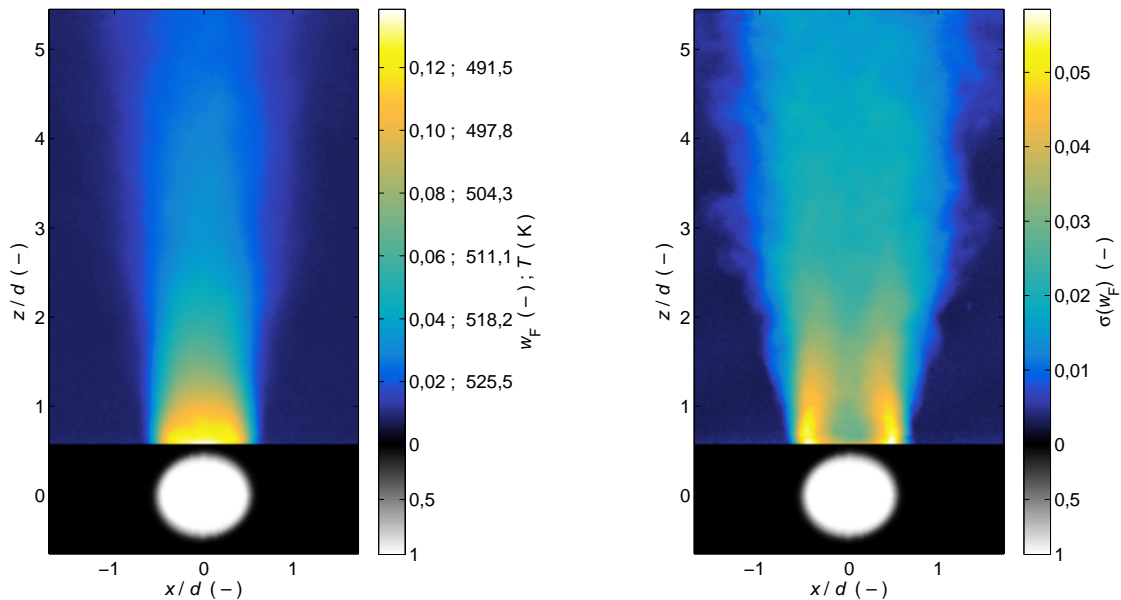


Abbildung 7.15: Messwerte für 451 ausgewählte Tropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 533$ K und $T_T = 473$ K; Mittelwerte von Kraftstoffkonzentration und Temperatur (links) und Standardabweichungen der Kraftstoffkonzentration (rechts); Acetontropfen mit $d = 1,22$ mm und $Re = 714$

7.2.2 *n*-Heptan

Bei der Erzeugung von *n*-Heptantropfen konnte die Tropfenablösung mittels elektrischem Feld nicht angewendet werden, da *n*-Heptan nur ein sehr geringes Dipolmoment besitzt (Tabelle 3.3). Tests haben ergeben, dass das elektrische Feld keinen sichtbaren Einfluss auf den Zeitpunkt der Tropfenablösung hat.

Die in Abbildung 7.16 gezeigten Einzeltropfenmessungen für *n*-Heptan bei $T_\infty = 553\text{ K}$ und $T_\infty = 508\text{ K}$ weisen ein besonders hohes SNR auf, obwohl die gemessenen Konzentrationen etwa auf dem Niveau der Messwerte an Aceton- und Diethylethertropfennachläufen liegen. Das hat seinen Grund im besonders großen Raman-Streuquerschnitt von *n*-Heptan. Die beiden hier gezeigten Tropfennachläufe weisen besonders prägnante Strukturen auf. Im linken Bild ist am rechten Rand des Nachlaufs bei $z/d = 3$ ein kleiner Wirbel zu erkennen, der von einem größeren Wirbel auszugehen scheint. Im rechten Bild scheint der Nachlauf eher senkrecht zur Lichtschnittebene zu liegen.

Die gemessene Temperaturdifferenz zwischen der Umgebung und dem Tropfennachlauf bei $w_F = 0,2$ liegt mit 36 K deutlich unter den entsprechenden Werten für Aceton- und Diethylethertropfen bei ähnlichen Bedingungen.

In Abbildung 7.17 sind zehn aufeinanderfolgende Einzeltropfen derselben Messserie gezeigt. Unter diesen Bedingungen wäre mit Diethylether und Aceton keine Tropfenerzeugung mehr möglich, da diese Werte für Diethylether deutlich und für Aceton leicht über ihren kritischen Temperaturen liegen. Die Reproduzierbarkeit liegt etwa auf dem Niveau der Diethylethermessserie bei 60 bar. Der zweite Tropfen in der oberen Reihe weist einen hellen Punkt rechts neben dem Nachlauf auf, bei dem es sich wohl um einen sehr kleinen Satellitentropfen handelt. Das resultierende Raman-Signal ist jedoch in etwa so hoch

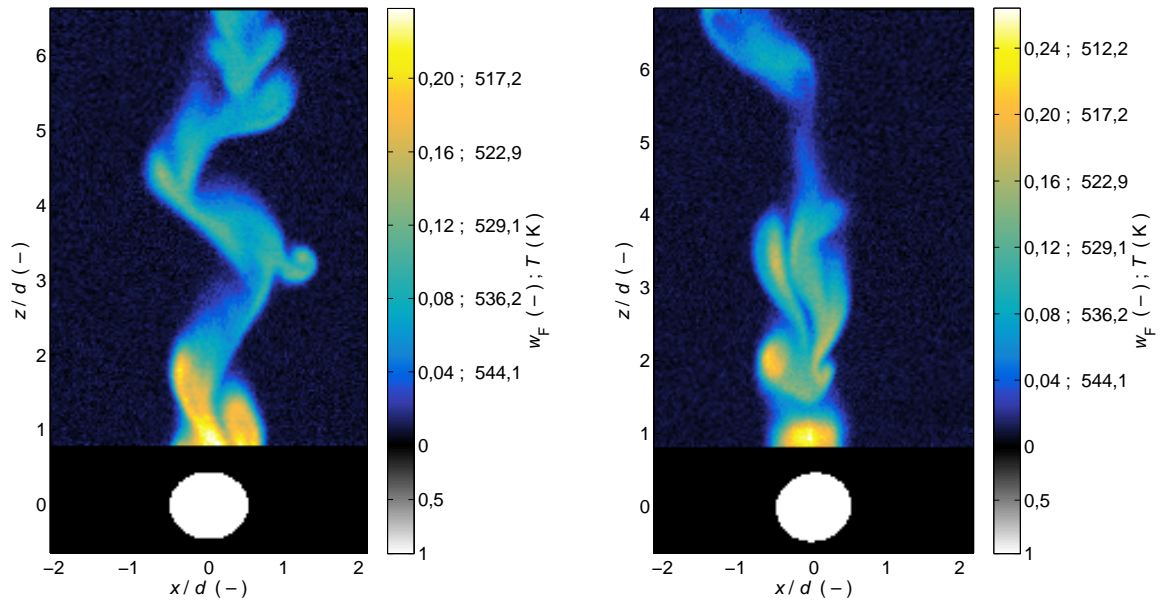


Abbildung 7.16: Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils und der Temperatur mit $d = 1,01\text{ mm}$, $Re = 465$ (links) und mit $d = 0,98\text{ mm}$, $Re = 448$ (rechts); *n*-Heptantropfen bei $p = 60\text{ bar}$, $T_\infty = 553\text{ K}$ und $T_T = 508\text{ K}$

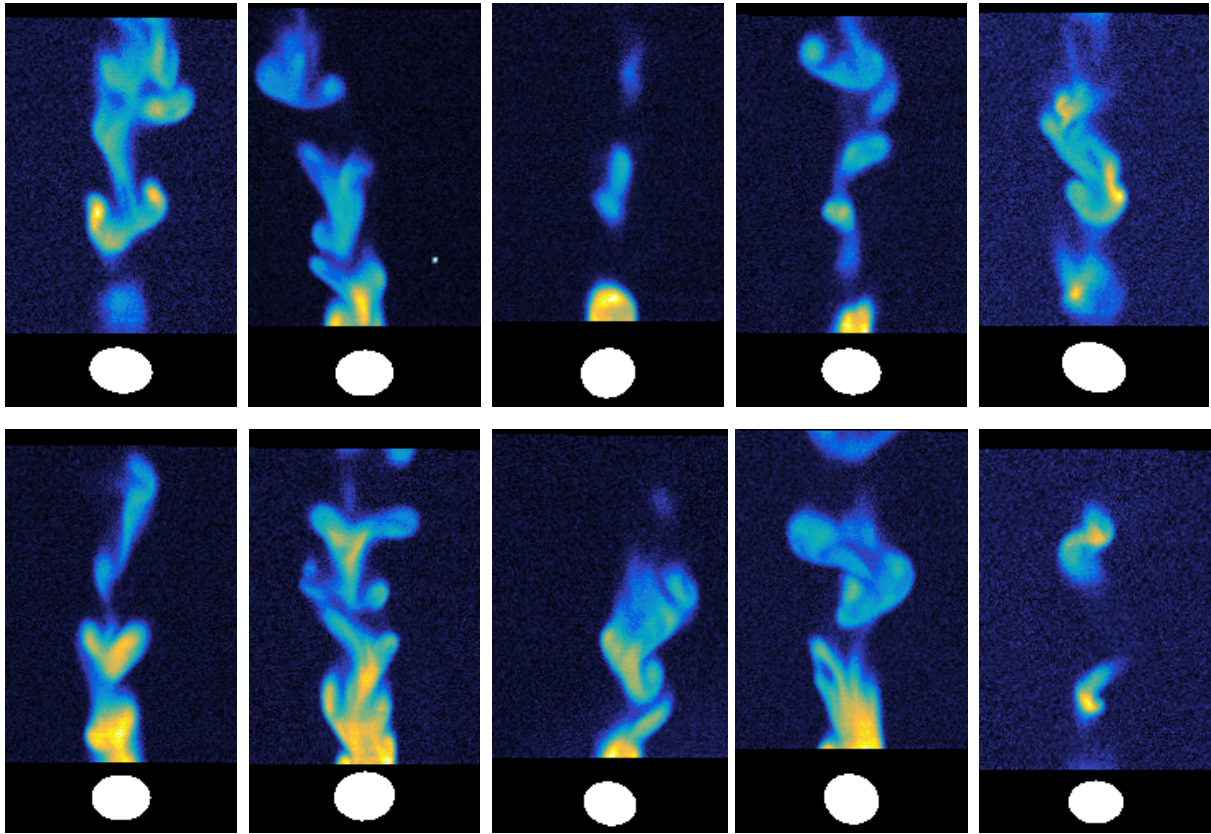


Abbildung 7.17: Aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen an *n*-Heptantropfen mit $d = 0,97$ mm und $Re = 441$ bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 553$ K und $T_T = 508$ K

wie das des Nachlaufs und die resultierenden Gradienten flach genug, um nicht von den Detektionsalgorithmen für solche Effekte erkannt zu werden. Da dies Einzelercheinungen sind und nur Fälle mit außergewöhnlich niedrigem Signal unerkannt bleiben, hat dies kaum Einfluss auf den Mittelwert der Konzentrationsmessung. In den Verteilungen der Standardabweichungen sind diese Effekte aber vereinzelt zu erkennen.

Die Verteilungen des Mittelwerts und der Standardabweichung sind in Abbildung 7.18 dargestellt. Die lokalen Maximalwerte für Mittelwert und Standardabweichung fallen mit $w_F = 0,17$ und $\sigma(w_F) = 0,1$ etwas höher aus, als für die bisher gezeigten Messserien für Aceton und Diethylether. Dies ist aber vollständig darauf zurückzuführen, dass *n*-Heptan die höchste Molmasse der bisher betrachteten Kraftstoffe aufweist, was den Massenbruch gegenüber dem Stoffmengenanteil stärker anhebt. Der Massenbruch von $w_F = 0,17$ entspricht dabei einem Molenbruch von $x_F = 0,054$.

Der Einfluss des in der Einzelaufnahme betrachteten Satellitentropfens ist in der Verteilung der Standardabweichung ganz schwach zu erkennen.

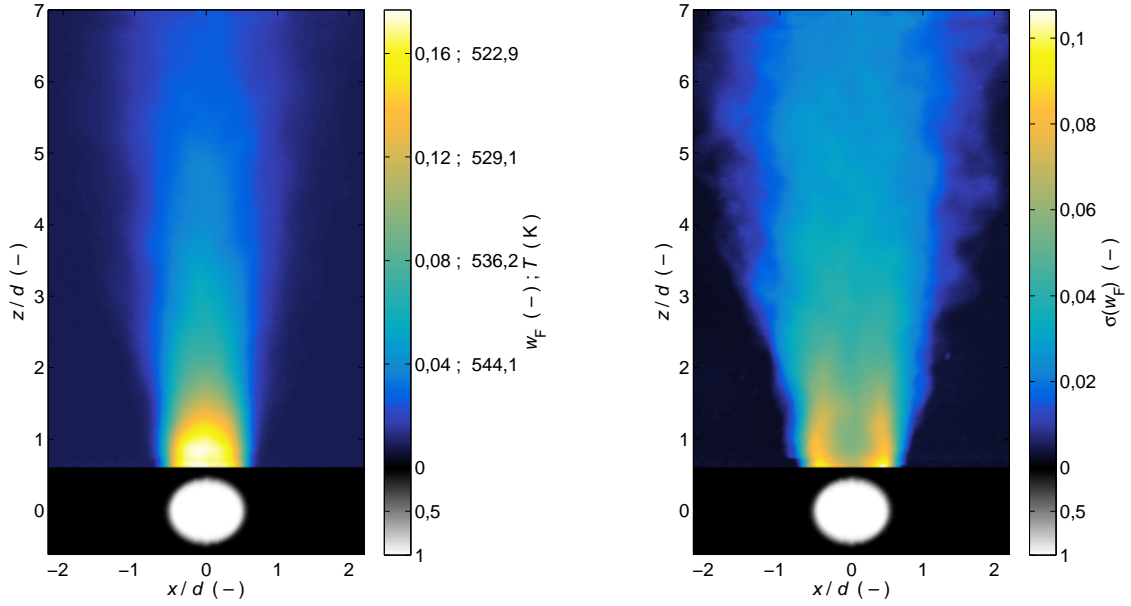


Abbildung 7.18: Messwerte für 601 ausgewählte Tropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 553$ K und $T_T = 508$ K; Mittelwerte von Kraftstoffkonzentration und Temperatur (links) und Standardabweichungen der Kraftstoffkonzentration (rechts); *n*-Heptantropfen mit $d = 0,97$ mm und $Re = 441$

7.2.3 FK-5-1-12

Für die Erzeugung von Fluorketontropfen wurde ebenfalls kein elektrisches Feld verwendet, da das Dipolmoment von FK-5-1-12 verglichen mit denen von Aceton und Diethylether gering ist und sich die Tropfenerzeugung auch ohne diese Unterstützung als sehr reproduzierbar erwies.

Für die Fluorketontropfen liegen keine Reynolds-Zahlen vor. Auf ihre Berechnung musste verzichtet werden, weil der gemessene Abstand zwischen der Kapillare und der Bildmitte zu nicht nachvollziehbaren Ergebnissen für die Tropfengeschwindigkeit führt und der tatsächliche Abstand nicht reproduziert werden konnte.

Abbildung 7.19 zeigt die Ergebnisse von zwei Einzeltropfenmessungen bei $T_\infty = 473$ K und $T_T = 376$ K. Die Tropfen sind wesentlich kleiner, was wohl auf eine niedrige Oberflächenspannung zurückzuführen ist. Das SNR ist trotz sehr hoher Kraftstoffkonzentrationen w_F auffällig niedrig. Dabei ist jedoch die hohe Molmasse des Fluorketons zu bedenken, die den Massenbruch w_F deutlich stärker gegenüber dem Molbruch x_F anhebt, als dies für alle anderen Kraftstoffe der Fall ist.

In Abbildung 7.20 sind zehn aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen derselben Messserie dargestellt. Hier wird das niedrige SNR noch deutlicher als bei den nach hohem Signal ausgewählten Einzeltropfen aus Abbildung 7.19. Am ersten Einzeltropfen der unteren Reihe lässt sich eine Strouhal-Zahl von $St = 0,15$ abschätzen. Dieser Wert liegt im Bereich der aus der Literatur bekannten Werte für die Umströmung einer Kugel ($0,135 \leq St \leq 0,24$) bei Reynoldszahlen zwischen $250 \leq Re \leq 700$.

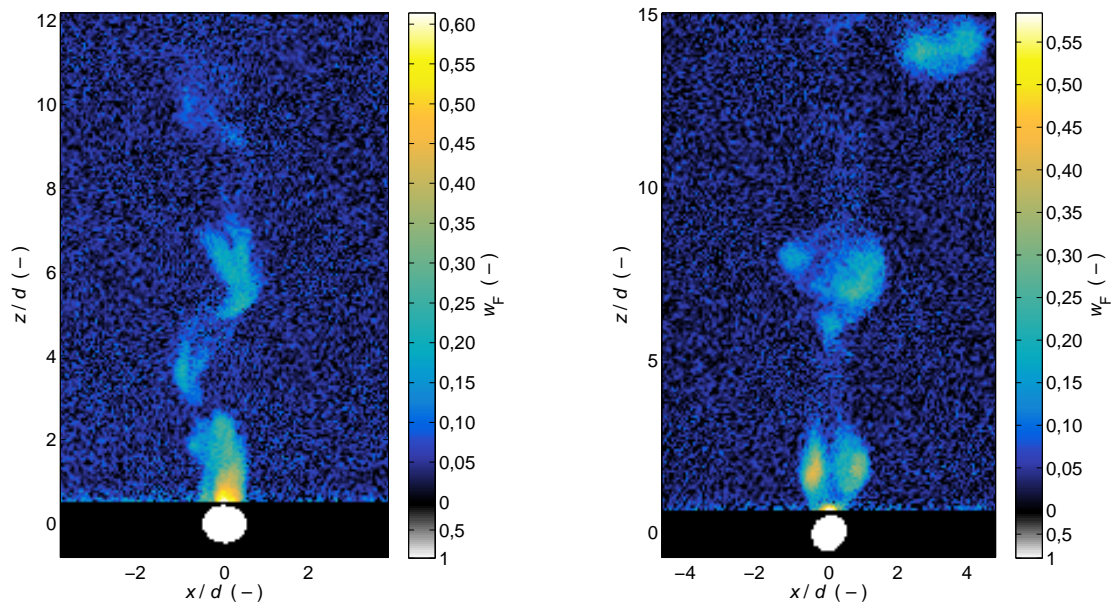


Abbildung 7.19: Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils mit $d = 0,54$ mm (links) und mit $d = 0,44$ mm (rechts); Fluorketontropfen bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 473$ K und $T_T = 376$ K

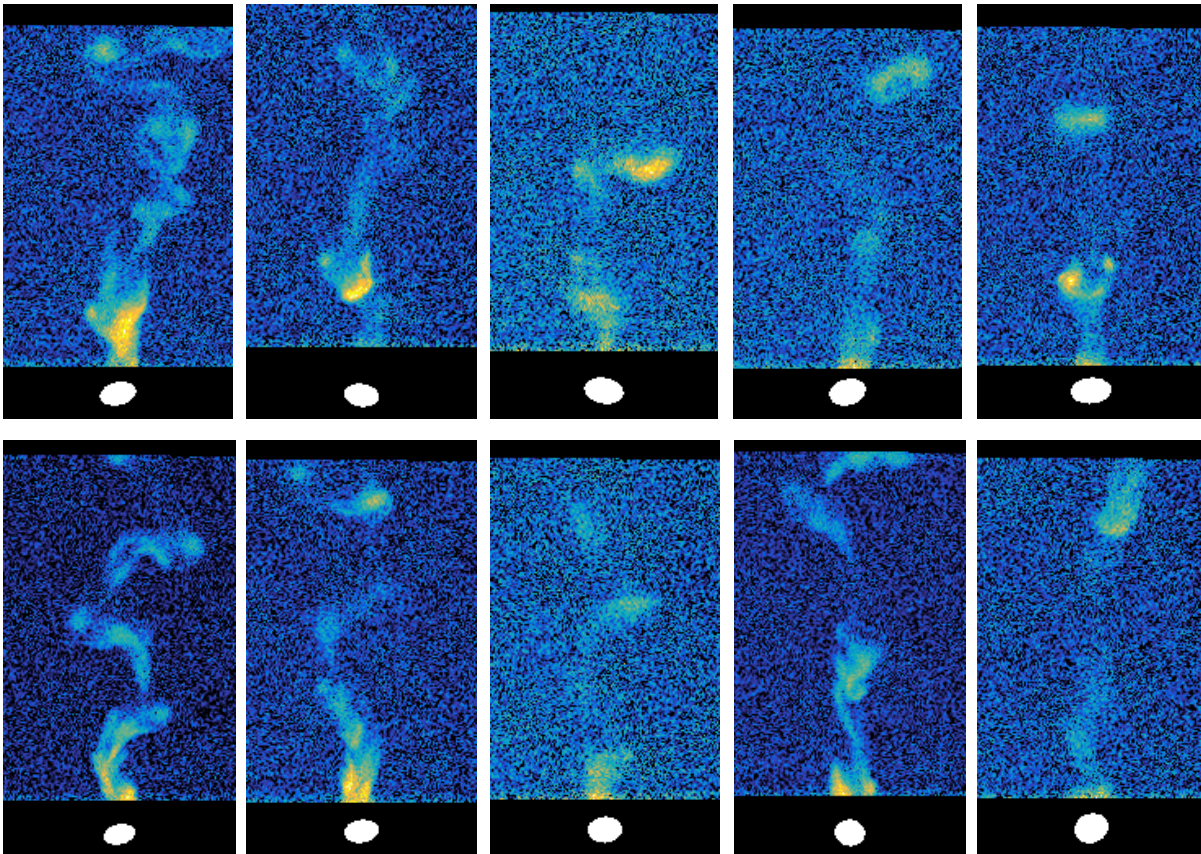


Abbildung 7.20: Aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen an Fluorketontropfen mit $d = 0,59$ mm bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 473$ K und $T_T = 376$ K

Die Verteilungen von Mittelwert und Standardabweichungen auf Basis dieser Messreihe sind in Abbildung 7.21 dargestellt. Die Mittelwertverteilung weist ein höheres Hintergrundsignal auf, was wiederum auf die besonders hohe Molmasse von FK-5-1-12 zurückzuführen ist, die die Massenbrüche für niedrige Kraftstoffkonzentrationen sehr stark gegenüber den Molbrüchen anhebt.

Die Verteilung des Mittelwertes zeigt oberhalb des typischen Signalarückgangs mit zunehmendem vertikalen Abstand zum Tropfen einen leichten Anstieg, der seinen Grund in der typischen Periodizität des Tropfennachlaufs hat und für andere Kraftstoffe nur bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden kann.

Am unteren Bildrand ist über die gesamte Bildbreite ein leichter Anstieg der gemessenen Kraftstoffkonzentration zu erkennen, der vermutlich keinen physikalischen, sondern einen messtechnischen Ursprung hat. Es ist anzunehmen, dass eine nicht ganz optimale vertikale Überlagerung der Aufnahmen der beiden Signalkanäle zu diesem Effekt führt, da aufgrund des sehr schwachen Signals auf dem Kraftstoffkanal keine Feinjustage der vertikalen Überlagerung (siehe Abschnitt 5.2.1) anhand der Tropfenmessserien durchgeführt werden konnte.

Die Verteilung der Standardabweichung zeigt außergewöhnlich hohe Werte in der Umgebung des Nachlaufs, die auf das niedrige SNR bei der Verwendung von FK-5-1-12 zurückzuführen sind.

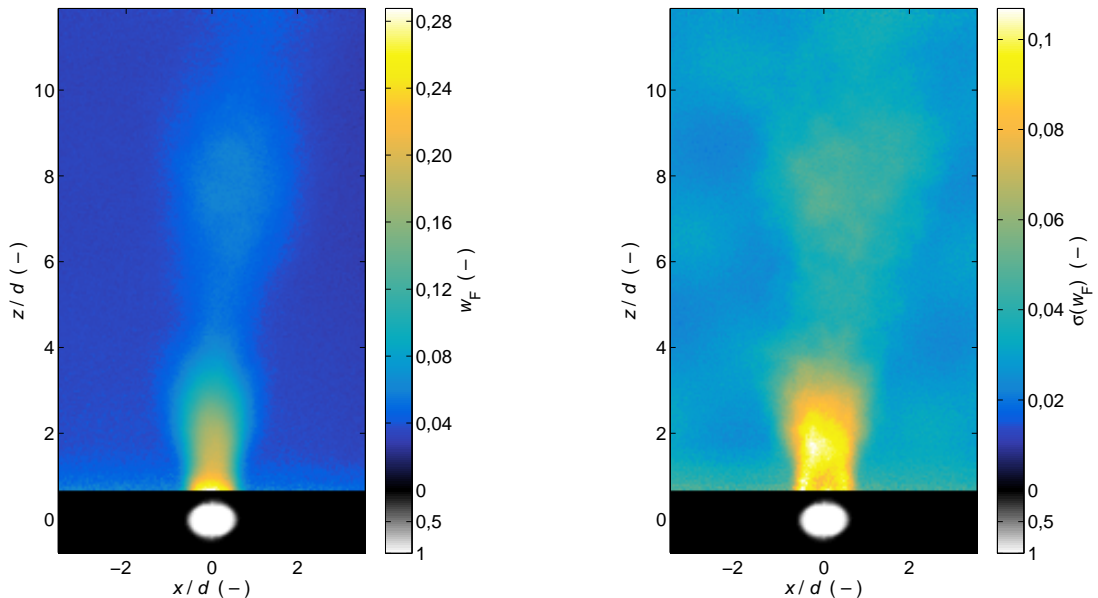


Abbildung 7.21: Messwerte der Kraftstoffkonzentration für 596 ausgewählte Tropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 473$ K und $T_T = 376$ K; Mittelwerte (links) und Standardabweichungen (rechts); Fluoroketontropfen mit $d = 0,59$ mm

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der transkritischen Tropfenverdampfung mithilfe laserspektroskopischer Methoden zu dem Zweck, ein besseres Verständnis dieses Prozesses zu erlangen und Daten für die Validierung numerischer Modelle zur Verfügung zu stellen.

Messtechnikentwicklung

Für die Erreichung dieses Ziels galt es zunächst, verschiedene Messmethoden auf ihre Eignung für die Messung relevanter physikalischer Größen an verdampfenden Tropfen in transkritischen Umgebungen hin zu untersuchen. Dazu wurden sie unter kontrollierten Bedingungen und zum Teil an verdampfenden Einzeltropfen getestet. Eine dieser spektroskopischen Methoden war die laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz (LIFP) von Aceton zur Unterscheidung zwischen Flüssig- und Gasphase. Ihre Anwendbarkeit an verdampfenden Einzeltropfen bei hoher Temperatur und hohem Druck wird aufgrund der Erkenntnisse dieser Arbeit in Frage gestellt.

Die LIFP von Aceton wurde im Rahmen dieser Arbeit zu einer Methode weiterentwickelt, die Potenzial zur Messung der Tropfentemperatur zeigt. Ihre Eignung konnte jedoch noch nicht nachgewiesen werden, da entsprechende Messungen an Tropfen noch ausstehen.

Als dritte Methode wurde die Raman-Spektroskopie zur Messung von Stoffkonzentrationen in der Gasphase angewendet. Zunächst wurden Voruntersuchungen mittels Spektrometer durchgeführt, die erste Hinweise auf die generelle Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie unter den betreffenden Bedingungen gaben. Diese Ergebnisse trugen zur Entwicklung einer Messeinrichtung für die bildgebende Raman-Spektroskopie bei.

Messungen an verdampfenden Kraftstofftropfen

Das resultierende System der bildgebenden Raman-Spektroskopie dient der Messung zweidimensionaler Verteilungen der Kraftstoffkonzentration. Unter Verwendung thermischer Zustandsgleichungen und einer Modellannahme konnte dieses System zur Messung von Temperaturverteilungen in der Gasphase im Nachlauf verdampfender Tropfen erweitert werden.

Die bildgebende Raman-Spektroskopie wurde auf Tropfen fünf verschiedener Kraftstoffe bei verschiedenen Bedingungen angewendet. Darin zeigt sich ein deutlicher Temperaturrückgang im Nachlauf aller vermessenen Tropfen, der darauf hindeutet, dass die Oberflächentemperatur der Tropfen deutlich unter der Umgebungstemperatur bleibt und die Tropfen unter den betrachteten Bedingungen stark durch Verdampfung gekühlt werden.

Die Ergebnisse für die Verteilung von Kraftstoffkonzentration und Temperatur stehen für die Validierung numerischer Methoden zur Verfügung. Neben dem Vergleich typischer mittlerer und maximal auftretender Konzentrationswerte und der Wirbelablösefrequenz kann auch der Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur zur Validierung verwendet werden, denn dieser beruht nicht nur auf der Annahme adiabater Mischung, sondern enthält auch das Ergebnis der gemessenen Korrelation zwischen Konzentration und Anzahldichte.

Ausblick

Im Folgenden werden noch ausstehende Arbeitsschritte vorgeschlagen, die sich aus dieser Arbeit ableiten lassen.

Bildgebende Raman-Spektroskopie

Für die gesammelten Messdaten auf Basis der bildgebenden Raman-Spektroskopie sollten mit verschiedenen thermischen Zustandsgleichungen Korrelationen zwischen Kraftstoffkonzentration und Temperatur berechnet und miteinander verglichen werden, um den Einfluss der Wahl der Zustandsgleichung zu untersuchen. Idealerweise sollte eine Zustandsgleichung zum Einsatz kommen, die über das gesamte relevante p, T, x -Gebiet validiert ist und als Referenz verwendet werden kann. Wenn die Qualität der verwendeten Zustandsgleichung sichergestellt ist und Daten für das Phasengleichgewicht des entsprechenden Stoffsystems vorliegt, kann die Korrelation zwischen Kraftstoffkonzentration bis zur Tau Linie extrapoliert werden. Temperatur und Kraftstoffkonzentration am Schnittpunkt dieser Kurven stellen theoretische Werte für die Temperatur und die Sättigungskonzentration in der Gasphase an der Tropfenoberfläche dar.

Tropfentemperaturmessung mittels LIFP von Aceton

Für die Entwicklung der Tropfentemperaturmessung auf Basis der LIFP von Aceton gilt es zunächst, die Methode an Tropfen bekannter Temperatur, d. h. an Tropfen, in einer gesättigten, gleich temperierten Umgebung zu validieren. Bei einem positiven Ergebnis kann die Methode an verdampfenden Tropfen angewendet werden. Anschließend könnte sie durch Variation der Anregungswellenlänge zur Messung der Oberflächentemperatur adaptiert werden. Ideal wäre ein Vergleich der Oberflächentemperaturen aus diesen Messungen mit denen, die wie oben beschrieben aus den Daten der bildgebenden Raman-Spektroskopie für Acetontropfen gewonnen wurden.

Messungen der Kraftstoffkonzentration in der Gasphase

Als Ergänzung und zur Absicherung der Messergebnisse der bildgebenden Raman-Spektroskopie sollten Messungen mittels PLIF an Aceton- und Fluorketontropfen durchgeführt werden. Diese hätten den Vorteil, dass die Konzentration deutlich näher an der Tropfenoberfläche gemessen werden könnte, da es bei der PLIF im Gegensatz zur bildgebenden Raman-Spektroskopie kein Problem darstellt, wenn der Tropfen vom Laserlichtschnitt getroffen wird. Außerdem ist vor allem für FK-5-1-12 ein wesentlich höheres SNR zu erwarten.

Aus den Ergebnissen der Konzentrationsmessungen in dieser Arbeit lassen sich auch Absorptionslängen im Tropfennachlauf ableiten, die bei der Auslegung nachfolgender Fluoreszenzmessungen hilfreich sein können. So ergibt sich für Acetontropfen unter Annahme einer maximalen Konzentration von 10 Vol.-% bei 60 bar über eine Strecke von 3 mm bei Anregung mit 266 nm über diese Strecke eine Absorption von 20 %. Bei Anregung mit 320 nm beträgt die Abnahme der Laserenergie über dieselbe Strecke jedoch nur 4,3 %, was eine Absorptionskorrektur deutlich leichter oder gar überflüssig machen kann.

Anhang A

Phasengleichgewicht von Stickstoff mit *n*-Hexan und *n*-Heptan

In diesem Anhang werden die Phasengleichgewichte für *n*-Hexan und *n*-Heptan gezeigt. Sie beruhen auf der Interpolation von Isobaren aus Daten für Isothermen, die mithilfe der PR-ZG berechnet wurden (siehe Abschnitt 3.2.2)

n-Hexan

Abbildung A.1 zeigt die Daten für das Phasengleichgewicht des Systems *n*-Hexan–Stickstoff. Die durchgezogene Linie ist die Siedelinie, die unterbrochene die Taulinie. Im Vergleich zu den Isobaren für das Phasengleichgewicht von Aceton und Stickstoff (Abschnitt 3.2.1) ist die Stickstofflöslichkeit in flüssigem *n*-Hexan deutlich höher (Konzentrationen auf Siedelinie). Auch die Konzentration, bei der die jeweiligen kritischen Punkte für 60 bar liegen nimmt gegenüber dem System Aceton–Stickstoff zu.

n-Heptan

Abbildung A.2 zeigt die Daten für das Phasengleichgewicht des Systems *n*-Hexan–Stickstoff. Die durchgezogene Linie ist die Siedelinie, die unterbrochene die Taulinie.

Im Vergleich zu den Isobaren der Systeme Aceton–Stickstoff und *n*-Hexan–Stickstoff sind diese noch etwas mehr nach rechts verschoben. Das heißt, Siede- und Taulinie verlaufen über 400 K bei etwas höheren Stickstoffkonzentrationen. Auch die kritischen Punkte von 40 und 60 bar sind gegenüber denen im System *n*-Hexan–Stickstoff für die gleichen Drücke zu höheren Stickstoffkonzentrationen hin verschoben. Außerdem ist hier mit steigendem Druck ein leichtes Absinken der kritischen Temperaturen bei 40 und 60 bar gegenüber der kritischen Temperatur von reinem *n*-Heptan ($T_k = 540,1$ K) erkennbar.

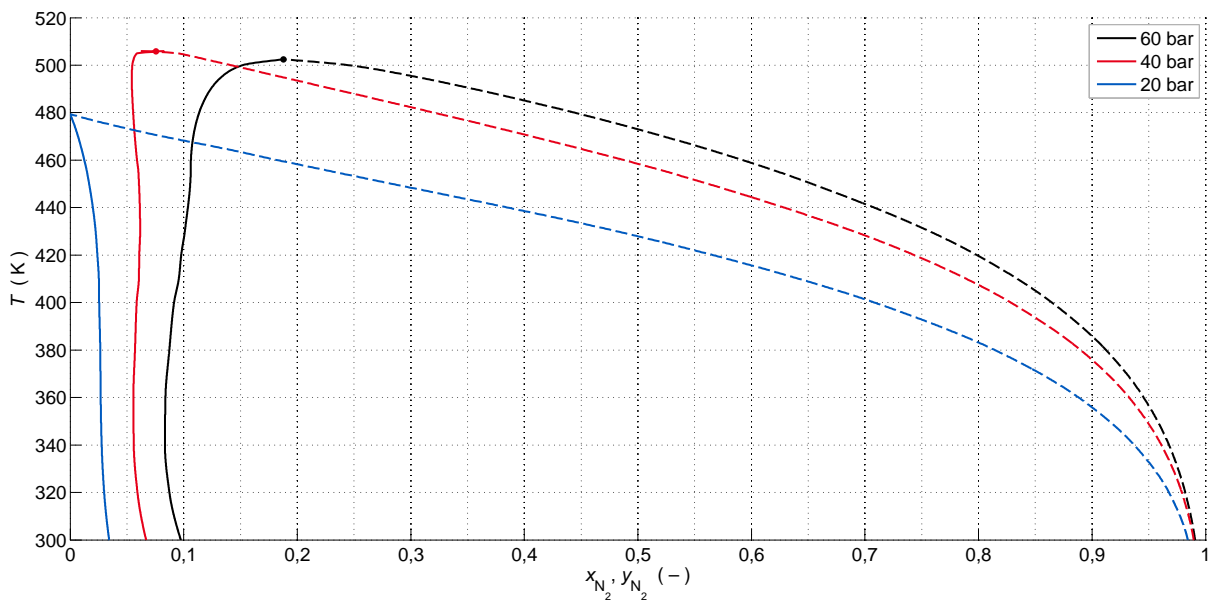


Abbildung A.1: Isobaren im T,x -Diagramm für das System *n*-Hexan–Stickstoff; Temperaturen der Siedelinie ($x, -$) und der Taulinie ($y, - -$)

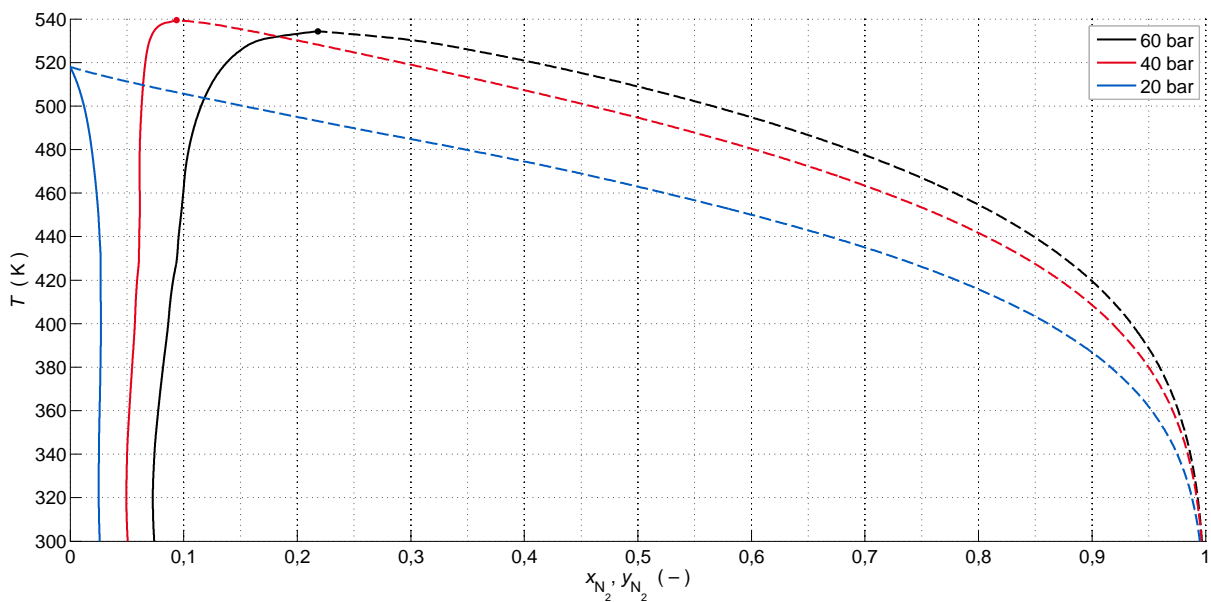


Abbildung A.2: Isobaren im T,x -Diagramm für das System *n*-Heptan–Stickstoff; Temperaturen der Siedelinie ($x, -$) und der Taulinie ($y, - -$)

Anhang B

Extinktion des Laserstrahls durch Rayleigh-Streuung

In atmosphärischen Systemen wird in der Regel angenommen, dass die Abschwächung des sichtbaren Lichts durch Rayleigh-Streuung aufgrund der geringen Molekülanzahldichte bei Lauflängen im Labormaßstab vernachlässigbar ist. Die Rayleigh-Streuquerschnitte von molekularem Stickstoff, und *n*-Heptan betragen bei 532 nm Anregungswellenlänge $\sigma_{\text{Ray},\text{N}_2} = 5,23 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ bzw. $\sigma_{\text{Ray},\text{C}_7\text{H}_{16}} = 309,8 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ laut Idicheria et al. [34]. Dégardin et al. [15] geben den Rayleigh-Streuquerschnitt von Aceton als um den Faktor 10 größer als den von Stickstoff an. Es ist anzunehmen, dass die anderen verwendeten Kohlenwasserstoff-basierten Kraftstoffe kleinere Rayleigh-Streuquerschnitte besitzen und *n*-Heptan somit einen Extremfall darstellt. Für FK-5-1-12 ist kein Rayleigh-Streuquerschnitt bekannt.

Bei den Bedingungen, maximaler zu erwartender Dichte bei 60 bar und Raumtemperatur 293,15 K ergibt sich für reinen Stickstoff eine Molekülanzahldichte von $1,49 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ und damit ein Intensitätsverlust des Lasers von 0,08 % pro Zentimeter Lauflänge. Die höchste im Experiment mögliche Anzahldichte für *n*-Heptan in der Gasphase liegt bei der Sättigungskonzentration von *n*-Heptan bei 60 bar vor. Die Anzahldichte der *n*-Heptan-Moleküle beträgt dann $1,24 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, woraus sich ein Intensitätsverlust von 3,84 % pro Zentimeter Lauflänge ergibt. Da die betrachteten Messvolumina in der Größenordnung von einem Zentimeter und die Anzahldichten der Kraftstoffmoleküle in der Regel weit unter dem angenommenen Extremwert liegen, können im Rahmen dieser Arbeit die Verluste durch Rayleigh-Streuung vernachlässigt werden.

Anhang C

Bildgebende Raman-Spektroskopie an *n*-Hexantropfen

In diesem Anhang werden die Ergebnisse einer *n*-Hexantropfenserie bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 533$ K und $T_T = 473$ K vorgestellt. Bei der Erzeugung von *n*-Hexantropfen konnte die Tropfenablösung mittels elektrischem Feld nicht eingesetzt werden, da *n*-Hexan wie *n*-Heptan nur ein sehr geringes Dipolmoment besitzt. Tests haben ergeben, dass das elektrische Feld keinen sichtbaren Einfluss auf den Zeitpunkt der Tropfenablösung hat.

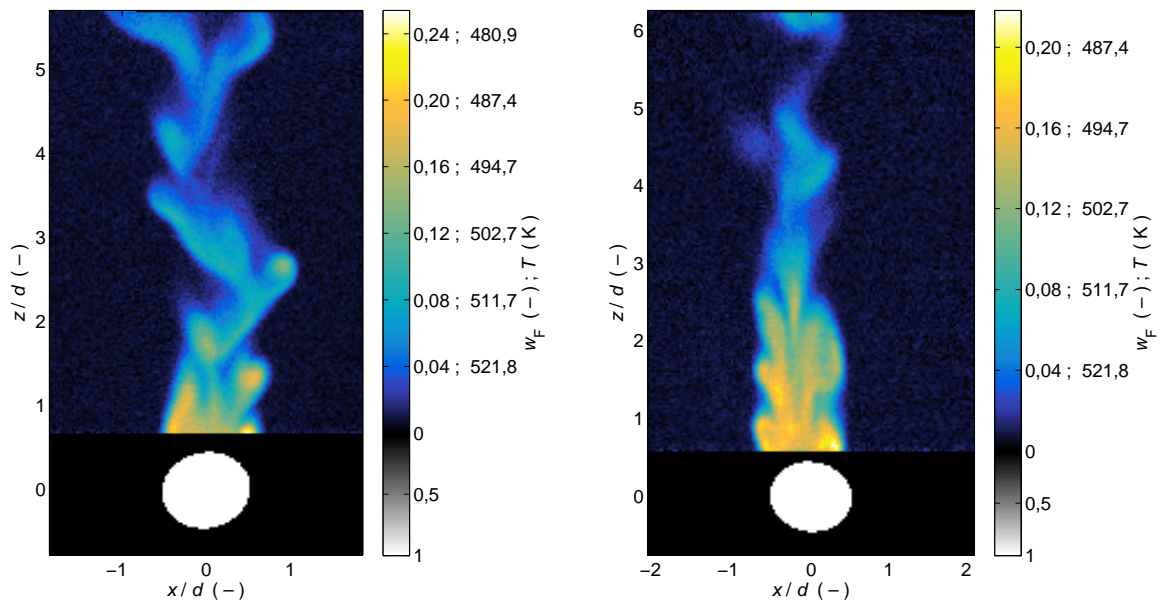


Abbildung C.1: Einzeltropfenmessungen des Kraftstoffmassenanteils und der Temperatur mit $d = 1.15$ mm, $Re = 558$ (links) und mit $d = 1.02$ mm, $Re = 484$ (rechts); *n*-Hexantropfen bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 533$ K und $T_T = 473$ K

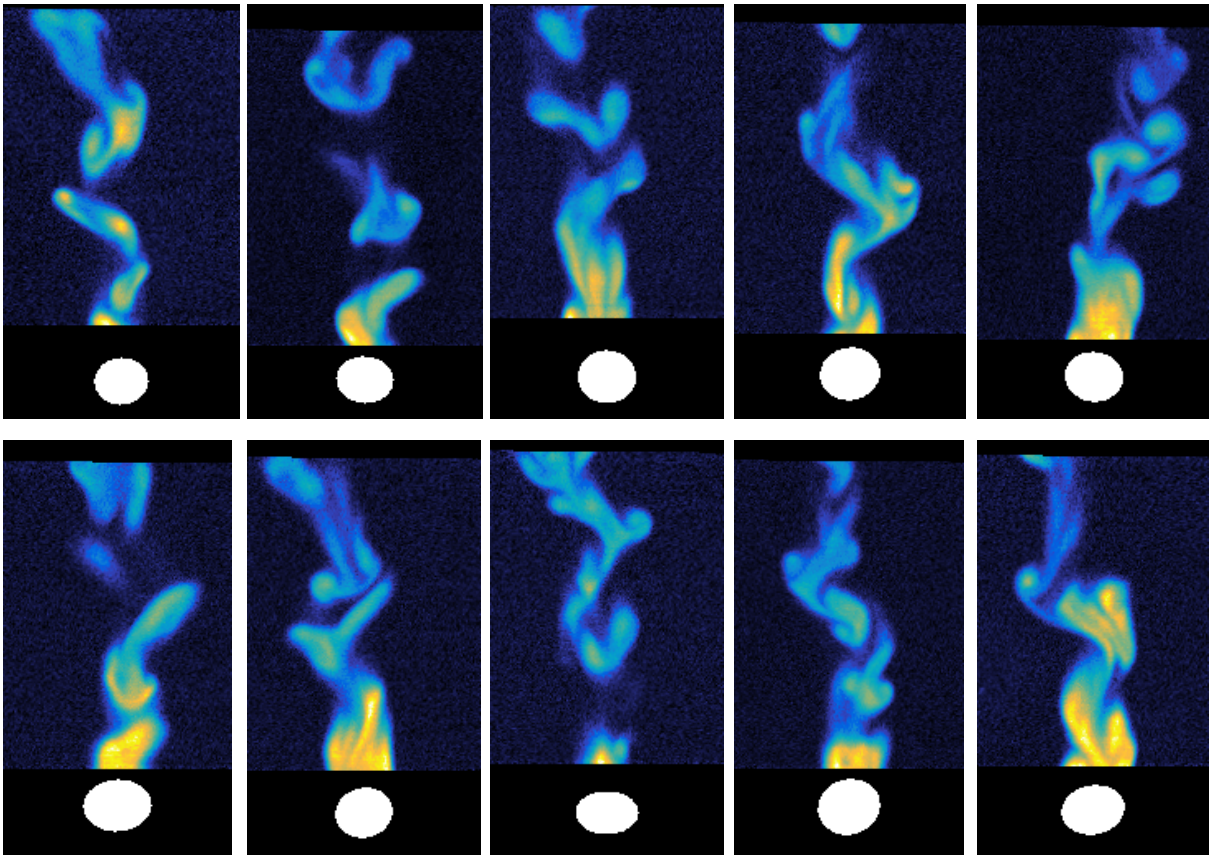


Abbildung C.2: Aufeinanderfolgende Einzeltropfenmessungen an *n*-Hexantropfen mit $d = 1,02$ mm und $Re = 489$ bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 533$ K und $T_T = 473$ K

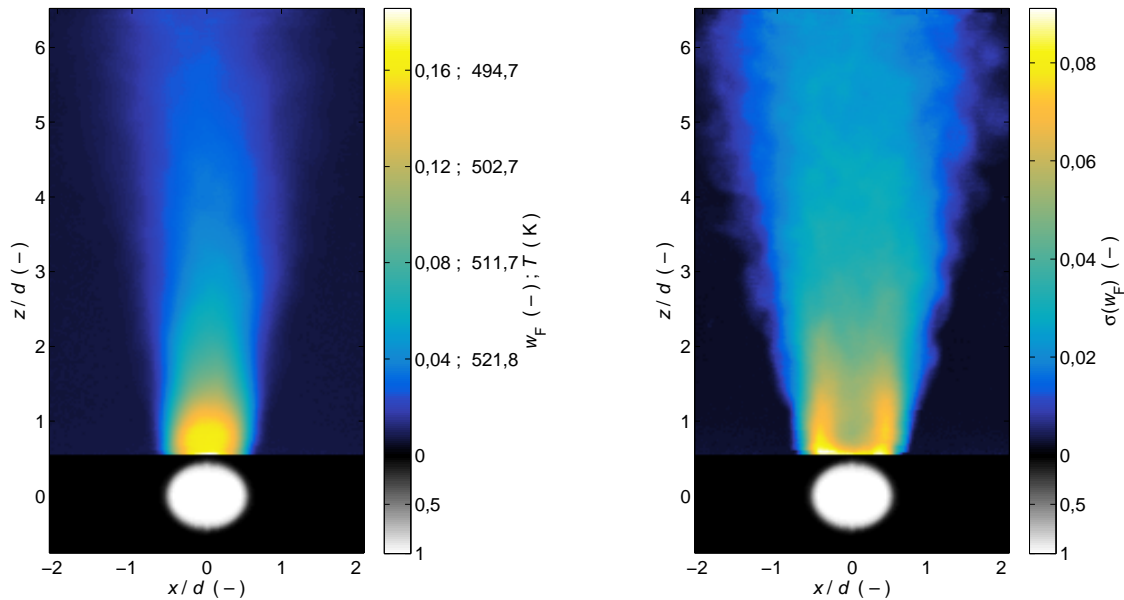


Abbildung C.3: Messwerte für 563 ausgewählte Tropfen einer Messserie bei $p = 60$ bar, $T_\infty = 533$ K und $T_T = 473$ K; Mittelwerte von Kraftstoffkonzentration und Temperatur (links) und Standardabweichungen der Kraftstoffkonzentration (rechts); *n*-Hexantropfen mit $d = 1,02$ mm und $Re = 489$

Literaturverzeichnis

- [1] ABBOTT, M. M.: *Cubic Equations of State: An Interpretive Review*, Kap. 4, S. 47–70. 1979.
- [2] ADACHI, Y. und H. SUGIE: *A new method to predict thermodynamic properties of mixtures by means of a cubic equation of state..* Journal of Chemical Engineering of Japan, 21(1):57–63, 1988.
- [3] AHLERS, J. und J. GMEHLING: *Development of an universal group contribution equation of state.* Fluid Phase Equilibria, 191(1-2):177–188, 2001.
- [4] AKERS, W. W., D. M. KEHN und C. H. KILGORE: *Volumetric and Phase Behavior of Nitrogen-Hydrocarbon Systems: Nitrogen-n-Heptane System.* Industrial & Engineering Chemistry, 46(12):2536–2539, 1954.
- [5] BAYLISS, N. S. und E. G. MCRAE: *Solvent effects in the spectra of acetone, crotonaldehyde, nitromethane and nitrobenzene.* The Journal of Physical Chemistry, 58(5):1006–1011, 1954.
- [6] BO, S., R. BATTINO und E. WILHELM: *Solubility of gases in liquids. 19. Solubility of He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in normal 1-alkanols n-C_lH_{2l}+1OH (1 ≤ l ≤ 11) at 298.15 K.* Journal of Chemical & Engineering Data, 38(4):611–616, 1993.
- [7] BORK, B., T. KÖNIG, F. WECKENMANN, G. LAMANNA und A. DREIZLER: *Thermometry of Evaporating Acetone Droplets in Near Critical Conditions By Combined Phosphorescence / Fluorescence Measurements.* In: *10th International Conference on Laser-Light and Interactions with Particles*, Marseille, France, 2014.
- [8] BORK, B., F. STRITZKE, F. WECKENMANN, G. LAMANNA, B. WEIGAND und A. DREIZLER: *Acetone Photophysics Investigations for the Application of PLIFP to Droplet Evaporation Measurements under Supercritical Conditions.* In: *25th European Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, Chania, Greece, 2013.
- [9] BRAEUER, A., O. S. KNAUER, J. QUIÑO und A. LEIPERTZ: *Quantification of the mass transport in a two phase binary system at elevated pressures applying Raman spectroscopy : Pendant liquid solvent drop in a supercritical carbon dioxide environment.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 62:729–740, 2013.
- [10] BRÄUNLING, W. J. G.: *Flugzeugtriebwerke.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4. Auflage Aufl., 2015.
- [11] CHAROGIANNIS, A. und F. BEYRAU: *Laser induced phosphorescence imaging for the investigation of evaporating liquid flows.* Experiments in Fluids, 54(5):1518, 2013.
- [12] COHEN, A. und D. RICHON: *New apparatus for simultaneous determination of phase equilibria and rheological properties of fluids at high pressures: Its application to coal pastes studies up to 773 K and 30 MPa.* Review of Scientific Instruments, 57(6):1192, 1986.
- [13] DAHMS, R. N. und J. C. OEFELEIN: *On the transition between two-phase and single-phase interface dynamics in multicomponent fluids at supercritical pressures.* Physics of Fluids, 25:092103, 2013.
- [14] DANIEL, R. G., K. L. MCNESBY und A. W. MIZIOLEK: *Application of tunable diode laser diagnostics for temperature and species concentration profiles of inhibited low-pressure flames.* Applied Optics, 35(21):4018, 1996.
- [15] DÉGARDIN, O., B. RENOU und A. M. BOUKHALFA: *Simultaneous measurement of temperature and fuel mole fraction using acetone planar induced fluorescence and Rayleigh scattering in stratified*

- flames*. Experiments in Fluids, 40(3):452–463, 2006.
- [16] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2 Elektrizität und Optik*. Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
 - [17] DOWY, S., A. BRAEUER, K. REINHOLD-LÓPEZ und A. LEIPERTZ: *Laser analyses of mixture formation and the influence of solute on particle precipitation in the SAS process*. The Journal of Supercritical Fluids, 50(3):265–275, 2009.
 - [18] ECKBRETH, A. C.: *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. Combustion science and technology book series. Taylor & Francis, 1996.
 - [19] ELIOSA-JIMÉNEZ, G., G. SILVA-OLIVER, F. GARCÍA-SÁNCHEZ und A. DE ITA DE LA TORRE: *High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + n-Hexane System*. Journal of Chemical and Engineering Data, 52(2):395–404, 2007.
 - [20] FALGOUT, Z., M. RAHM, Z. WANG und M. LINNE: *Evidence for supercritical mixing layers in the ECN Spray A*. Proceedings of the Combustion Institute, 35(2):1579–1586, 2015.
 - [21] FEIGENBRUGEL, V., C. LOEW, S. L. CALVÉ und P. MIRABEL: *Near-UV molar absorptivities of acetone, alachlor, metolachlor, diazinon and dichlorvos in aqueous solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 174(1):76–81, 2005.
 - [22] FENNER, W. R., H. A. HYATT, J. M. KELLAM und S. P. S. PORTO: *Raman cross-section of some simple gases*. Journal of the Optical Society of America, 63(1):73–77, 1973.
 - [23] FIGUIERE, P., J. F. HOM, S. LAUGIER, H. RENON, D. RICHON und H. SZWARC: *Vapor-Liquid Equilibria Up to 40 000 KPa and 400°C : A New Static Method*. AIChE Journal, 26(1):872–875, 1980.
 - [24] FRITSCH, F. N. und R. E. CARLSON: *Monotone Piecewise Cubic Interpolation*. SIAM Journal on Numerical Analysis, 17(2):238–246, 1980.
 - [25] GARCÍA-SÁNCHEZ, F., G. ELIOSA-JIMÉNEZ, G. SILVA-OLIVER und A. GODÍNEZ-SILVA: *High-pressure (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + n-heptane) system*. Journal of Chemical Thermodynamics, 39(6):893–905, 2007.
 - [26] GILL, D. H. und A. A. DOUGAL: *Breakdown minima due to electron-impact ionization in super-high-pressure gases irradiated by a focused giant-pulse laser*. Physical Review Letters, 15(22):845–847, 1965.
 - [27] GOLDBURG, A. und B. H. FLORSHEIM: *Transition and Strouhal number for the incompressible wake of various bodies*. Physics of Fluids, 9(1966):45–50, 1966.
 - [28] GUSTAVSSON, J. P. R. und C. SEGAL: *Characterization of a Perfluorinated Ketone for LIF Applications*. AIAA Paper 2008-259, (January):1–6, 2008.
 - [29] HAKALA, R. W.: *The value of the critical compressibility factor for the Redlich-Kwong equation of state of gases*. Journal of Chemical Education, 62(2):110, 1985.
 - [30] HAN, S., H. LIN und K. CHAO: *Vapor-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state*. Chemical Engineering Science, 43(9):2327–2367, Jan. 1988.
 - [31] HILL, G. A., D. J. JAMES und S. A. RAMSDEN: *Breakdown thresholds in rare and molecular gases using pulsed 10.6 μm radiation*. Journal of Physics D: Applied Physics, 5:L97, 1972.
 - [32] HURON, M.-J. und J. VIDAL: *New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 3(4):255–271, Jan. 1979.
 - [33] HYNES, A. J., E. A. KENYON, A. J. POUNDS und P. H. WINE: *Temperature dependent absorption cross-sections for acetone and n-butanone-implications for atmospheric lifetimes*. 48(9):1235–1242, 1992.
 - [34] IDICHERIA, C. A. und L. M. PICKETT: *Quantitative Mixing Measurements in a Vaporizing Diesel Spray by Rayleigh Imaging*. SAE Int. J. Engines, 01(0647):776–790, 2007.

-
- [35] JABŁONIEC, A., S. HORSTMANN und J. GMEHLING: *Experimental determination and calculation of gas solubility data for nitrogen in different solvents*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 46(13):4654–4659, 2007.
- [36] JHAVERI, B. S., G. K. YOUNGREN und OTHERS: *Three-parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions*. SPE reservoir engineering, 3(03):1–33, 1988.
- [37] JI, W.-R. und D. LEMPE: *A systematic study of cubic three-parameter equations of state for deriving a structurally optimized PVT relation*. Fluid Phase Equilibria, 147(1-2):85–103, 1998.
- [38] JOHNSON, T. A. und V. C. PATEL: *Flow past a sphere up to a Reynolds number of 300*. Journal of Fluid Mechanics, 378:19–70, Jan. 1999.
- [39] KOCH, J. D., J. GRONKI und R. K. HANSON: *Measurements of near-UV absorption spectra of acetone and 3-pentanone at high temperatures*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 109(11):2037–2044, Juli 2008.
- [40] KOCH, J. D., R. K. HANSON, W. KOBAN und C. SCHULZ: *Rayleigh-calibrated fluorescence quantum yield measurements of acetone and 3-pentanone..* Applied optics, 43(31):5901–5910, 2004.
- [41] KOHSE-HÖINGHAUS, K. und J. B. JEFFRIES: *Applied Combustion Diagnostics*. 2002.
- [42] KONYNENBURG, P. H. V. und R. L. SCOTT: *Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 298(1442):495–540, 1980.
- [43] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2006.
- [44] LEGRET, D., D. RICHON und H. RENON: *Vapor Liquid Equilibria up to 100 MPa: A New Apparatus*. AIChE Journal, 27:203–207, 1981.
- [45] LEMMON, E. W., M. L. HUBER und M. O. MCLINDEN: *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP*. Gaithersburg, 2013. National Institute of Standards and Technology.
- [46] LEMMON, E. W. und R. SPAN: *Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids*, Bd. 51. 2006.
- [47] LOFTHUS, A., P. H. KRUPENIE und A. LOFTHUS: *The spectrum of molecular nitrogen The Spectrum of Molecular Nitrogen*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 6:113–307, 1977.
- [48] MANIN, J., M. BARDI, L. M. PICKETT, R. N. DAHMS und J. C. OEFELEIN: *Microscopic investigation of the atomization and mixing processes of diesel sprays injected into high pressure and temperature environments*. Fuel, 134:531–543, 2014.
- [49] MARTIN, J. J.: *Cubic Equations of State-Which?*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 18(2):81–97, Mai 1979.
- [50] MARTINEZ, R. D., A. A. BUITRAGO, N. W. HOWELL, C. H. HEARN und J. A. JOENS: *the Near Uv Absorption-Spectra of Several Aliphatic-Aldehydes and Ketones At 300-K*. Atmospheric Environment, 26(5):785–792, 1992.
- [51] MATHIAS, P. M. und T. W. COPEMAN: *Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept*. Fluid Phase Equilibria, 13:91–108, Jan. 1983.
- [52] MCNESBY, K. L. und J. B. MORRIS: *Fourier Transform (FT) Raman Spectroscopy of Nitrogen at High Pressure*. (March), 1995.
- [53] MENG, L. und Y. Y. DUAN: *Prediction of the second cross virial coefficients of nonpolar binary mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 238(2):229–238, 2005.

- [54] MENG, L., Y.-Y. DUAN und X.-D. WANG: *Binary interaction parameter k_{ij} for calculating the second cross-virial coefficients of mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 260(2):354–358, Nov. 2007.
- [55] MORTIMER, C. E. und U. MÜLLER: *Chemie: das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag, 9. Auflage Aufl., 2007.
- [56] MUTHUKUMARAN, C. K. und A. VAIDYANATHAN: *Experimental study of elliptical jet from sub to supercritical conditions*. Physics of Fluids, 26:044104, 2014.
- [57] NISHIUMI, H. und S. SAITO: *Correlation of the Binary Interaction Parameter of the Modified Generalized Bwr Equation of State*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 10(3):176–180, 1977.
- [58] OLDENHOF, E., F. WECKENMANN, G. LAMANNA, B. WEIGAND, B. BORK und A. DREIZLER: *Experimental investigation of isolated acetone droplets at ambient and near-critical conditions, injected in a nitrogen atmosphere*. Progress in Propulsion Physics, 4:257–270, 2013.
- [59] ORBEY, H. und S. I. SANDLER: *A comparison of various cubic equation of state mixing rules for the simultaneous description of excess enthalpies and vapor-liquid equilibria*. Fluid Phase Equilibria, 121(1-2):67–83, Juli 1996.
- [60] ORBEY, H. und J. H. VERA: *Correlation for the third virial coefficient using T_c , P_c and acentric factor as parameters*. AIChE J., 29(1):107–113, 1983.
- [61] PÉNELOUX, A., E. RAUZY und R. FRÉZE: *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*. Fluid Phase Equilibria, 8(1):7–23, Jan. 1982.
- [62] PENG, D.-Y. und D. B. ROBINSON: *A New Two-Constant Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15(1):59–64, 1976.
- [63] PHUOC, T. X.: *Laser spark ignition: Experimental determination of laser-induced breakdown thresholds of combustion gases*. Optics Communications, 175(March):419–423, 2000.
- [64] PITZER, K., D. LIPPMANN, R. CURL JR, C. HUGGINS und D. PETERSEN: *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization1*. Journal of the American Chemical Society, 77(13):3433–3440, 1955.
- [65] POLING, B. E., J. M. PRAUSNITZ, J. P. O’CONNELL und OTHERS: *The properties of gases and liquids*, Bd. 5. McGraw-Hill New York, 2001.
- [66] POSTON, R. S. und J. J. MCKETTA: *Vapor-liquid Equilibrium in the n-Hexane-Nitrogen System*. Journal of Chemical and Engineering Data, 11(160):364–365, 1966.
- [67] RADIANT DYES LASER & ACCESSOIRES GMBH: *Effizienz-Spektrum Laserfarbstoff DCM*.
- [68] RAMAN, C. V.: *A new radiation*. Indian Journal of physics, 2:387–398, 1928.
- [69] REDLICH, O. und J. N. S. KWONG: *On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions..* Chemical Reviews, 44(1):233–244, Feb. 1949.
- [70] REIF, K., K. H. DIETSCHKE und R. B. GMBH: *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. Studium und Praxis. Vieweg+Teubner Verlag, 2010.
- [71] RENGE, I.: *Solvent dependence of n - π^* absorption in acetone..* The journal of physical chemistry. A, 113(40):10678–10686, 2009.
- [72] ROSEN, D. I. und G. WEYL: *Laser-induced breakdown in nitrogen and the rare gases at 0.53 and 0.357 μ m*. 20:1264–1276, 1987.
- [73] SADUS, R. J.: *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*. Elsevier Science, 1992.
- [74] SANT’ANA, H. DE, P. UNGERER und J. DE HEMPTINNE: *Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties*. Fluid Phase Equilibria, 154(2):193–204, Jan. 1999.

-
- [75] SCHERER, J., D. VOELKEL, D. RAKESTRAW, J. PAUL, C. COLLIER, R. SAYKALLY und A. O'KEEFE: *Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS)*. Chemical Physics Letters, 245(2-3):273–280, Okt. 1995.
- [76] SCHMIDT, G. und H. WENZEL: *A modified van der Waals type equation of state*. Chemical Engineering Science, 35(7):1503–1512, Jan. 1980.
- [77] SEGAL, C. und S. A. POLIKHOV: *Subcritical to supercritical mixing*. Physics of Fluids, 20(5):052101, 2008.
- [78] SIRAH LASERTECHNIK GMBH: *Datenblatt Laserfarbstoff DCM*.
- [79] SOAVE, G.: *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science, 27(6):1197–1203, Juni 1972.
- [80] SPAN, R. und W. WAGNER: *Equations of State for Technical Applications. I. Simultaneously Optimized Functional Forms for Nonpolar and Polar Fluids*. International Journal of Thermophysics, 24(1):1–39, 2003.
- [81] SPAN, R. und W. WAGNER: *Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids*. International Journal of Thermophysics, 24(1):41–109, 2003.
- [82] SPAN, R. und W. WAGNER: *Equations of State for Technical Applications. III. Results for Polar Fluids*. International Journal of Thermophysics, 24(1):111–162, 2003.
- [83] STEPHAN, P., K. SCHABER, K. STEPHAN und F. MAYINGER: *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 15 Aufl., 2010.
- [84] STEPHAN, P., K. SCHABER, K. STEPHAN und F. MAYINGER: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen - Band 1: Einstoffsysteme*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag GmbH, 2013.
- [85] STEPHENSON, D. A.: *Raman cross sections of selected hydrocarbons and freons*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 14(12):1291–1301, Dez. 1974.
- [86] STOTZ, I., B. WEIGAND, G. LAMANNA und E. OLDENHOF: *Disintegration Regimes Near the Critical Point*. S. 1–15. 2012.
- [87] THURBER, M. C.: *Acetone laser-induced fluorescence for temperature and multiparameter imaging in gaseous flows*. (March):155, 1999.
- [88] THURBER, M. C., F. GRISCH, B. J. KIRBY, M. VOTSMEIER und R. K. HANSON: *Measurements and modeling of acetone laser-induced fluorescence with implications for temperature-imaging diagnostics*. Applied optics, 1998.
- [89] TOMBOULIDES, A. G. und S. A. ORSZAG: *Numerical investigation of transitional and weak turbulent flow past a sphere*. Journal of Fluid Mechanics, 416:45–73, Aug. 2000.
- [90] TRAN, T. T.: *Acetone Planar Laser-Induced Fluorescence and Phosphorescence for Mixing Studies of Multiphase Flows at High Pressure and Temperature* *Acetone Planar Laser-Induced Fluorescence and Phosphorescence for Mixing Studies of Multiphase Flows at High Pressure and*. (August):157, 2008.
- [91] TRAN, T. T., Y. KOCHAR und J. SEITZMAN: *Acetone Photophysics at near Critical to Supercritical Conditions*. (January):30332, 2008.
- [92] TSAI, J.-C. und Y.-P. CHEN: *Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations*. Fluid Phase Equilibria, 145(2):193–215, Apr. 1998.
- [93] TSONOPOULOS, C.: *An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients*. 20(02293):263–272, 1974.
- [94] TSONOPOULOS, C., J. H. DYMOND und A. M. SZAFRANSKI: *Second virial coefficients of normal*

- alkanes, linear 1-alkanols and their binaries*. Pure and Applied Chemistry, 61(8):1387–1394, 1989.
- [95] WAALS, J. D. VAN DER: *Variation of volume and of pressure in mixing*. Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences, 1:179–191, 1898.
- [96] WANG, Y., G. B. HUANG und C. H. GE: *Saturated properties prediction in critical region by a quartic equation of state*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 25(2):287–294, 2011.
- [97] WARNES, M.: *The measurement of small band shifts using Fourier transform Raman spectroscopy and curve fitting : the acetone H6/ D6 system*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 49(5-6):845–857, 1993.
- [98] WECKENMANN, F., B. BORK, G. LAMANNA, A. DREIZLER und B. WEIGAND: *Experimental Investigation of Droplet Injections in the Vicinity of the Critical Point*. In: *14th European Meeting on Supercritical Fluids, May 2014, Marseille, France*.
- [99] WECKENMANN, F., B. BORK, E. OLDENHOF, G. LAMANNA, B. WEIGAND, B. BÖHM und A. DREIZLER: *Single Acetone Droplets at Supercritical Pressure: Droplet Generation and Characterization of PLIFP*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 225(11-12):1417–1431, 2011.
- [100] WEI, Y. S. und R. J. SADUS: *Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria*. AIChE Journal, 46(1):169–196, 2000.
- [101] WINDMANN, T., A. KÖSTER und J. VRABEC: *Vapor-liquid equilibrium measurements of the binary mixtures nitrogen + acetone and oxygen + acetone*. Journal of Chemical and Engineering Data, 57:1672–1677, 2012.
- [102] WINDMANN, T., M. LINNEMANN und J. VRABEC: *Fluid phase behavior of nitrogen + acetone and oxygen + acetone by molecular simulation, experiment and the peng-robinson equation of state*. Journal of Chemical and Engineering Data, 59:28–38, 2014.
- [103] WINDMANN, T., J. G. VRABEC und H. G. HASSE: *Vapor-liquid equilibrium properties from molecular simulation and experiment*, 2015.
- [104] YASHIRO, H., F. SASAKI und H. FURUTANI: *Measurement of laser-induced breakdown threshold intensities of high-pressure gasses and water droplets to determine the number density of an aerosol*. Optics Communications, 284(12):3004–3007, 2011.
- [105] YUJING, M. und A. MELLOUKI: *The near-UV absorption cross sections for several ketones*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 134(1–2):31–36, 2000.

Lebenslauf

Name	Benjamin Sebastian Bork	
Geburtsdatum	10. Dezember 1982	
Geburtsort	Hanau	
Schulbildung	08/1993-06/2002	Karl-Rehbein-Schule, Hanau Allgemeine Hochschulreife
Zivildienst	07/2002-04/2003	Ev. Kirchengemeinde Großauheim, Hanau Verpflegungsdienst
Studium	10/2003-02/2010	Technische Universität Darmstadt Fachrichtung: Allgemeiner Maschinenbau Vertiefungen: Luftfahrt, Thermodynamik, Leichtbau Abschluss: Dipl.-Ing.
Beruf	03/2010-03/2016	Technische Universität Darmstadt Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik
	seit 04/2016	Robert Bosch GmbH, Renningen Mitarbeiter in der Gruppe CR/AED2 Powertrain with Internal Combustion Engine